

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOO LI

TOIMETISED

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

632

ELEKTROLUMINESTSENTSMATERJALIDE
FÜÜSIKALISED OMADUSED

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ

Elektroluminesentsi-alased tööd
Труды по электролюминесценции

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHK 632 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ELEKTROLUMINESTSENTSMATERJALIDE
FÜÜSIKALISED OMADUSED

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ

Elektroluminesentsi-alased tööd
Труды по электролюминесценции



TARTU 1982

Редакционная коллегия: К.-С. Ребане (председатель),
У. Нымм, Э. Тальвисте

Ответственный редактор: Т. Кюльмоя

Ученые записки Тартуского государственного университета.
Выпуск 632.
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ.
Труды по электролюминесценции.
На русском языке.
Резюме на английском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.
Ответственный редактор Т. Кюльмоя.
Корректоры И. Кюльмоя, К. Унт.
Подписано к печати 14.12.1982.
МВ 12928.
Формат 60x90/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Учетно-издательских листов 7,53.
Печатных листов 8,75.
Тираж 400.
Заказ № 1329.
Цена 1 руб. 10 коп.
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

2 - 3

**МЕХАНИЗМ ПРЕДПРОБОЙНОЙ ЭЛЕКТРОЛУМИНЕСЦЕНЦИИ
В СЛАБЫХ ПОЛЯХ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ**

. А.Н. Ботоев, Е.Ю. Львова, М.В. Фок

Показано, что в сульфиде цинка рас-
сеяние электронов фононами обратно пропорцио-
нально квадрату энергии электронов.

Обычно считается, что для возбуждения предпробойной электролюминесценции требуется создать в кристалле электрическое поле напряженностью 10^5-10^6 В/см, ибо только в таком поле может происходить эффект Зинера, а также могут возникать достаточно высокоэнергетические электроны, способные к ударной ионизации центров свечения или кристаллической решетки основания. Однако, мы наблюдали свечение кристаллов $ZnS-Cu$, Eu , $ZnS-Cu$, Sm , $ZnS-Cu$, Tm , $ZnS-Cu$, Pb и др. в значительно более слабых средних полях, как при постоянном, так и при синусоидальном напряжении. Наименьшая напряженность, при которой было зарегистрировано свечение, составляла 370 В/см (эфф) при частоте 40 Гц (кристалл $ZnS-Cu$, Eu , поле перпендикулярно оси c и направлению $[110]$). В этом случае не только эффективное, но и амплитудное значение напряженности (520 В/см) не достигает даже 1% от наименьшего поля, считающегося необходимым для возбуждения предпробойной электролюминесценции (правда, обычно мы применяли поля, в несколько раз большие).

Природа низковольтного свечения

Возникает вопрос, почему же теоретические предсказания расходятся с опытом более чем на два порядка. Вообще говоря, так может получиться по одной из трех причин: 1) сильное поле в кристалле все же существует, но сосредоточено оно в слое, составляющем менее 1% по толщине. 2) Мы имеем дело вовсе не с предпробойной а с инжекционной электролюминесценцией, где сильного поля и не требуется, потому что не нужно создавать высокоэнергетические электроны. 3) Ошибочен теоретичес-

кий подход, приводящий к утверждению о необходимости столь сильного поля для возбуждения электролюминесценции.

Чтобы понять, что же происходит в наших кристаллах при их электровозбуждении, нужно прежде всего разобраться, какое из этих трех предположений справедливо. Начнем по порядку. Сильное поле, способное ускорить основные носители заряда, может возникнуть в однородном кристалле в приэлектродном слое. В нем может образоваться пространственный заряд из-за ухода оттуда основных носителей заряда, если их доступ из электрода затруднен (например, из-за поверхностного потенциального барьера). Туннелируя сквозь такой барьер (или про- никая поверх него), основные носители будут затем ускоряться в поле пространственного заряда и ионизовать кристаллическую решетку или возбуждать центры свечения в непосредственной близости от этого слоя или даже в нем самом. Возникающие при этом неосновные носители заряда будут уходить в тот же электрод, откуда вошли основные носители. Если на пути к электроду часть неосновных носителей заряда успеет прорекомбинировать на центрах свечения, электролюминесценция возникнет, но лишь в тонком приэлектродном слое. На опыте же свечение, как правило, было распределено более или менее равномерно по всему объему кристалла. Лишь при больших напряжениях прианодная, а иногда и прикатодная область начинали светиться заметно ярче середины кристалла. В некоторых кристаллах наблюдались небольшие более ярко светящиеся области, не связанные с электродами и обусловленные, вероятно, какими-то внутренними неоднородностями. Все это показывает, что аппаратура позволяла наблюдать неоднородности свечения, если они были. Но в большинстве случаев их не было видно.

Вообще говоря, видимое на глаз равномерное распределение свечения вовсе не означает, что в кристалле совсем нет области сильного поля. Может быть, она настолько быстро перемещается по кристаллу, что глаз воспринимает только усредненную картину. Такие движущиеся электрические домены известны. Однако, большинство из них возникает лишь в результате электрической неустойчивости того или иного вида, причем их появление сопровождается резким уменьшением тока, сквозь образец. Хотя наша аппаратура позволяла наблюдать высокочастотные пульсации тока, при возбуждении электролюминесценции постоянным или синусоидальным напряжением мы таких пульсаций не наблюдали. Лишь при возбуждении прямоугольными импульсами с очень короткими фронтами пульсации появлялись, но связаны

они были просто с механическими колебаниями этого пьезоэлектрического кристалла, возникающими при быстром включении напряжения (тут видимо играет роль как внезапное появление силы электростатического притяжения между электродами, так и пьезоэлектрические свойства кристалла). Частота этих пульсаций соответствовала частоте стоячей волны, могущей возникнуть в кристалле данной длины и была ровно вдвое меньше той, которую могли бы дать акустоэлектрические домены. При небольшой затяжке фронтов эти пульсации исчезали, а яркость свечения при этом практически не менялась. К тому же и другие условия опыта не соответствовали возбуждению движущихся доменов. Например, свечение возникало даже в полях, в три раза меньших, чем те, что необходимы для акустоэлектрических доменов, а необходимая для рекомбинационных доменов внешняя засветка отсутствовала.

Все это показывает, что в исследованных нами образцах не возникало ни неподвижной, ни движущейся области сильного поля. Поэтому рассмотрим теперь возможность возникновения инжекционной электролюминесценции. Против нее говорит прежде всего то качественное соображение, что для создания инжектирующих контактов обычно требуется строгое соблюдение определенного технологического режима, тогда как наблюдаемое нами свечение получается без особых технологических ухищрений и с аквадаговыми и с прижимными металлическими электродами. Качественная оценка показывает, что инжектированные в кристалл неосновные носители заряда (в нашем случае — дырки) не могут уйти далеко от инжектировавшего их электрода, а прорекомбинируют с электронами на донорах или же будут захвачены акцепторами. Даже если считать, что заполнено электронами всего 10% доноров и эффективное сечение их рекомбинации с дырками 10^{-18} см², то при подвижности дырок 10 см²/(В.сек) средний дрейфовый путь дырок в поле 10^3 В/см составляет всего 0,1 мм. На самом деле он еще короче, ибо часть дырок теряется в результате рекомбинации на акцепторах. Поэтому инжекционное свечение в наших кристаллах должно быть сосредоточено вблизи анода в тем более тонком слое, чем меньше напряжение. На опыте же, если более яркое прианодное свечение и наблюдается, то лишь при больших напряжениях, причем остальной объем кристалла также испускает заметный световой поток. Таким образом, предположение об инжекционной природе свечения также отпадает.

Затруднения старой теории

Итак, приходится признать, что для возбуждения предпробойной электролюминесценции вовсе не обязательно поле $10^5 - 10^6$ В/см., а вполне достаточно и 10^3 В/см. Квантовый выход наблюдаемой в таких условиях электролюминесценции невелик. Даже при полях порядка $6 \cdot 10^3$ В/см (пост.), при которых его удастся надежно измерить, выход составляет, всего $3 \cdot 10^{-4}$ кванта на электрон, прошедший сквозь кристалл [1]. Тем не менее, это неизмеримо больше того, что может обеспечить эффект Зинера, вероятность которого в таком поле составляет примерно 10^{-10000} , если не меньше. Вероятность того, что электрон случайно пройдет без рассеяния путь, достаточный для приобретения энергии, необходимой для ионизации кристаллической решетки при длине свободного пробега электрона около 100 \AA , как это обычно принимается для сульфида цинка, не превышает 10^{-300} . Это, конечно, гораздо больше вероятности эффекта Зинера, но тем не менее далеко не может объяснить наблюдаемой на опыте интенсивности электролюминесценции.

Можно надеяться избежать этого расхождения, если учесть то обстоятельство, что средняя длина свободного пробега электронов, образующих электронный газ в ионном кристалле, пропорциональна их средней энергии над дном зоны проводимости (т.е. их кинетической энергии) [2]. Вычислим вероятность того, что электрон на своем пути сквозь кристалл сможет приобрести энергию W_n , достаточную для ударной ионизации. В электрическом поле E энергия электрона W равна:

$$W = W_0 + q E x, \quad (1)$$

где W_0 - его начальная энергия, x - путь, пройденный от места получения энергии W_0 и q - заряд электрона, а длина свободного пробега l (при энергии W) равна:

$$l = l_0 \frac{2W}{3kT}, \quad (2)$$

где l_0 - средняя длина свободного пробега электронов с тепловой энергией $\frac{3}{2} kT$. Вероятность рассеяния электрона dM на пути dx равна:

$$dM = \frac{dx}{l}, \quad (3)$$

а математическое ожидание рассеяния на пути W_n , необходимом для приобретения энергии W_n , равно:

$$M = \int_0^{x_n} \frac{dx}{l}. \quad (4)$$

Здесь l и x_n зависят от начальной энергии W_0 , которая может отличаться от $\frac{3}{2}kT$ благодаря тепловым флуктуациям. Величину l можно найти, подставив в формулу (2) выражение (I), а x_n получится из (I), если положить $W = W_n$. Выполнив все эти преобразования и интегрирование в (4), мы получим:

$$M(W_0, W_n) = \frac{3kT}{2W_{cb}} \cdot \ln\left(\frac{W_n}{W_0}\right), \quad (5)$$

где через W_{cb} обозначена величина qEl_0 , равная энергии, которую приобретает электрон в поле E на пути l_0 . Величина M есть математическое ожидание рассеяния электрона с начальной энергией W_0 на его пути, необходимом для приобретения энергии W_n . Вероятность того, что он пройдет этот путь без рассеяния, равна:

$$P_{cb0\delta} = e^{-M}. \quad (6)$$

Вероятность же того, что электрон благодаря тепловой флуктуации получит энергию в интервале от W_0 до $W_0 + dW_0$, равна:

$$dP_{эн} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{W_0}{kT}} \cdot e^{-\frac{W_0}{kT}} d\left(\frac{W_0}{kT}\right). \quad (7)$$

(Здесь мы использовали статистику Больцмана, ибо наши кристаллы были высокоомными ($\rho \approx 10^6$ ом.см) и потому электронный газ в них можно было считать очень далеким от вырождения). Вероятность того, что после такой флуктуации электрон приобретет в конце концов энергию W_n , равна

$$P = \frac{1}{6} \int_0^{W_n} P_{cb0\delta} dP_{эн}. \quad (8)$$

Множитель $1/6$ учитывает здесь, что получив энергию W_0 электрон лишь в одном случае из 6 будет иметь импульс, направленный вдоль силы, действующей на него со стороны электрического поля. Подставив (5) в (6), а (6) и (7) - в (8) и обозначив $\frac{W_0}{kT}$ через z , получим

$$P = \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{kT}{W_n}\right) \frac{3kT}{2W_{cb}} \int_0^{\frac{W_n}{kT}} \sqrt{z} e^{-z} z^{\frac{3kT}{2W_{cb}}} dz. \quad (9)$$

Если считать, что каждый электрон, достигший W_n , ионизует решетку, то квантовый выход ударной ионизации будет равен отношению математического ожидания числа электронов, достигших энергии W_n , к общему числу электронов, прошедших сквозь

кристалл за то же время. В расчете на один электрон это математическое ожидание будет равно произведению вероятности P на "число попыток" приобрести энергию. Последнее можно считать равным отношению времени дрейфа τ_{gr} электрона сквозь кристалл ко времени термоионизации электрона τ_T , которое согласно [3] составляет порядка 10^{-10} – 10^{-11} сек. Для вычисления τ_{gr} надо знать длину кристалла L и напряженность поля в нем E :

$$\tau_{gr} = \frac{L}{\mu E}. \quad (I0)$$

Отсюда квантовый выход ударной ионизации получается равным:

$$\eta = \frac{\tau_{gr}}{\tau_T} P = \frac{L}{3\sqrt{\pi} \mu E \tau_T} \left(\frac{kT}{W_n} \right)^{\frac{3kT}{2W_{cb}}} \int_0^{\frac{W_n}{kT}} x^{\frac{3kT}{2W_{cb}} + \frac{1}{2}} e^{-x} dx. \quad (II)$$

Величину l_0 , входящую в W_{cb} , от которой η зависит наиболее резко, также можно выразить через μ , m^* и E . Действительно, среднее время свободного пробега равно:

$$\tau_{cb} = \frac{2\mu m^*}{q}, \quad (I2)$$

а

$$l_0 = \tau_{cb} \cdot \bar{v}, \quad (I3)$$

где под \bar{v} можно понимать среднеквадратичную скорость электрона:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}}. \quad (I4)$$

Тогда

$$W_{cb} = q l_0 E = 2\mu E \sqrt{3kT m^*}. \quad (I5)$$

Найдем теперь численное значение η для $E = 6 \cdot 10^3$ и $6 \cdot 10^2$ В/см. Величины μ и m^* возьмем, согласно литературным данным, равными $100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$ [4, 5] и $0,4 m_0$ [6], а величину W_n положим равной ширине запрещенной зоны сульфида цинка, т.е. 3,7 эВ, ибо это даст наибольшее значение η . Длина кристалла L в наших опытах составляла 0,3 см, температура – комнатная. По этим данным можно вычислить W_{cb} и множитель перед интегралом в формуле (II). Подинтегральное выражение в этой формуле имеет резкий максимум при x , равном

$$x_{max} = \frac{3kT}{2W_{cb}} + \frac{1}{2} \quad (I6)$$

и ширину на половине высоты

$$\Delta z = 2 \sqrt{1,4 z_{\max}}. \quad (17)$$

Поэтому оценить величину интеграла можно, помножив максимальное значение подинтегральной функции на Δz . Мы не будем выписывать окончательное выражение для η , ибо оно довольно громоздко. Отметим лишь, что вся зависимость $\eta(w_n)$ лежит в коэффициенте перед интегралом, а сам интеграл от w_n не зависит. Это и позволяет утверждать, что наименьшее из возможных значений w_n дает наибольшее η .

Подставив в (II) принятые значения параметров и произведя необходимые вычисления, получим $\eta \approx 10^{-8}$ для $E = 6 \cdot 10^3$ В/см и $\eta \approx 10^{-47}$ для $E = 600$ В/см. И это несмотря на то, что наша оценка η была заведомо завышенной! Действительно, электроны будут ионизовать решетку лишь при энергиях, несколько больших пороговой, ибо вблизи порога эффективное сечение ионизации слишком мало, а сам порог ионизации всегда больше ширины запрещенной зоны из-за закона сохранения импульса. Поэтому w_n должна быть больше ширины запрещенной зоны, что должно привести к заметному уменьшению η , ибо в формулу (II) w_n входит в высокой степени. К тому же, если при вычислении l_0 воспользоваться не среднеквадратичным значением скорости электрона, а подставить в формулу (13) средний модуль скорости, что более соответствует ее физическому смыслу, то l_0 , а с ней $w_{св}$ несколько уменьшается, что тоже приведет к уменьшению η . Наконец, при сравнении с опытом нужно учесть, что квантовый выход электролюминесценции $\eta_z = \eta \cdot \eta_{изл}$, где $\eta_{изл}$ — квантовый выход излучательной рекомбинации, который меньше единицы. Приближенно можно считать, что $\eta_{изл} \approx \eta_f$ — квантовому выходу фотолуминесценции (точнее $\eta_{изл} \leq \eta_f$, ибо часть дырок может выноситься полем из кристалла). Согласно [1], η_f у наших кристаллов порядка 3%. Это увеличивает расхождение с опытом еще на полтора порядка (что, впрочем, не так уж и важно, когда не хватает со-
рока порядков).

Выход из этого парадоксального положения, когда доказать, что электролюминесценции не может быть, значительно легче, чем объяснить, почему же она все-таки существует, заключается, по-видимому, в более правильном учете зависимости длины свободного пробега электрона от его энергии. Согласие с опытом можно получить лишь, если предположить, что длина свободного пробега электрона растет с его энергией значитель-

но быстрее, чем линейно. Известно, что эффективное сечение рассеяния на заряженных примесях убывает быстрее, чем рассеяние на фононах — оно обратно пропорционально квадрату энергии электрона. Поэтому проще всего предположить, что в исследованных кристаллах длина свободного пробега ограничивалась рассеянием на заряженных центрах, а не на фононах. Однако, поскольку рассеяние на фононах все-таки существует и притом убывает с энергией электрона медленнее, чем рассеяние на примесях, то при повышении энергии электрона оно рано или поздно начнет преобладать. Поэтому совсем исключать его из рассмотрения не следует. Так как рассеяние на фононах и на примесях — события независимые, вместо формулы (3) можно написать

$$dM = \frac{dx}{l_{np}} + \frac{dx}{l_f} = \frac{dx}{l_0} \left[\left(\frac{3kT}{2W} \right)^2 a + \left(\frac{3kT}{2W} \right) b \right], \quad (18)$$

где l_{np} и l_f — соответственно длины свободного пробега между рассеяниями на примесях и на фононах, а l_0 — по-прежнему, длина свободного пробега, найденная экспериментально по величине подвижности. Коэффициенты a и b , учитывающие относительный вклад рассеяния на примесях и фононах, выбраны так, чтобы $a+b=1$. Проведя вычисления по той же схеме, что и раньше, получим следующее выражение для η :

$$\eta = \frac{L}{3V\pi\mu E \tau_T} e^B z_{cb}^{-\frac{3b}{2}} \int_0^{z_n} \exp \left[-z - B + \left(\frac{3b}{2z_{cb}} + \frac{1}{2} \right) \ln z \right] dz. \quad (19)$$

Здесь для краткости обозначено:

$$B = \frac{9(1-b)}{4z_{cb}z_n}; \quad \frac{W_{cb}}{kT} = z_{cb}; \quad \frac{W_n}{kT} = z_n. \quad (20)$$

При $b=1$ формула (19) совпадает с (11), а при $b=0$ она дает предельное значение η , соответствующее рассеянию только на примесях. С помощью этой формулы можно найти наибольшее значение b , еще совместимое с экспериментальным значением квантового выхода, а зная b можно вычислить μ_f , т.е. ту подвижность электронов, которая была бы, если бы в кристалле совсем не было рассеивающих центров и свободный пробег ограничивался только рассеянием на фононах. Оказалось, однако, что при $\mu = 100 \text{ см}^2/(\text{В.сек})$ величина $\eta < 10^{-6}$ (для $E = 600 \text{ В/см}$), даже если положить $b = 0,05$, что соответствует $\mu_f = 2000 \text{ см}^2/(\text{В.сек})$. Другими словами, для рассеяния на фононах как бы вовсе "не остается места" ...

Новая теория

Ясно, конечно, что на самом деле это не так и что в теории рассеяния электронов имеются какие-то изъяны. Таких изъянов можно указать по крайней мере три: 1) в теории не учитывается анизотропия зоны проводимости, 2) утверждение о том, что длина свободного пробега электрона пропорциональна его энергии, основано на вычислении среднего по всему ансамблю электронов времени релаксации по импульсу, тогда как для предпробойной электролюминесценции важны только высокоэнергетические электроны, поведение которых может быть иным. 3) Теория не учитывает ориентирующего действия поля, которое особенно сильно как раз для высокоэнергетических электронов, ибо они имеют большую длину свободного пробега.

Рассмотрим влияние всех этих обстоятельств по порядку. Согласно [7] зона проводимости сульфида цинка сильно анизотропна: в направлениях $\{1100\}$ имеется 6 долин, сильно сужающихся по мере роста энергии электрона. Это приводит к дополнительному уменьшению вероятности рассеяния электронов, ибо с ростом их энергии уменьшается разрешенный интервал углов рассеяния. Количественно учесть это обстоятельство затруднительно, но ясно, что оно приводит к существенно более резкому, возможно, даже квадратичному, росту длины свободного пробега электрона с его энергией. Таким образом, дело, по-видимому, не в том, что электрон - фононное взаимодействие в сульфиде цинка очень слабо даже для тепловых электронов, а в том, что рассеяние электронов на фононах убывает приблизительно пропорционально квадрату энергии электрона, а не первой степени, как это обычно имеет место. Возможно, что в этом причина исключительного положения сульфида цинка среди электролюминофоров. Роль второго и третьего обстоятельств следует рассматривать совместно. Направляющее действие поля на движение высокоэнергетических электронов сводится к приближению направления импульса электронов к направлению силы, действующей на него со стороны поля по мере его движения между двумя актами рассеяния. В результате рассеяние на малые углы перестает влиять на приобретение энергии электроном, причем, чем больше энергия электрона, тем больше "безопасный" интервал углов рассеяния. Это равнозначно некоторому дополнительному увеличению эффективной длины свободного пробега. Другими словами, следует считать, что длина свободного пробега электронов в сульфиде цинка растет несколько быстрее,

чем пропорционально квадрату их энергии. Однако, количественный учет этого обстоятельства затруднителен и мы им пользоваться не будем, тем более, что и одно предположение о квадратичном росте длины свободного пробега электрона с его энергией уже позволяет объяснить, почему предрибойная электролюминесценция наблюдается даже в полях около 500 В/см. Заметим еще, что в работах [8, 9] мы в неявном виде сделали это предположение, считая, что взаимодействие с фононами проявляется как некая дополнительная концентрация заряженных примесей.

Интеграл в (19) при $b = 0$ также можно вычислить путем умножения максимального значения подынтегральной функции на ее полуширину. В этом случае

$$z_{max} = \frac{3}{2\sqrt{z_{cb}}} \quad (21)$$

и

$$\Delta z = 2\sqrt{0,7 z_{max} + 0,12}. \quad (22)$$

Учитывая, что во всех интересующих нас случаях $z_{max} \gg I$, вторым слагаемым под корнем в (22) можно пренебречь. Тогда получается, что

$$\eta = \frac{\sqrt{0,7} L}{\sqrt{\pi} \mu E \tau \sqrt{z_{cb}}} \exp\left(\frac{9}{4 z_{cb} z_{max}} - \frac{3}{\sqrt{z_{cb}}}\right). \quad (23)$$

В этом случае (в отличие от (II)) величина η почти не зависит от z_{cb} , т.е. от порога ионизации, ибо показатель экспоненты, куда входит z_{cb} , меньше 1. Физически это означает, что благодаря быстрому росту длины свободного пробега электрона с его энергией, достигнув некоторой критической энергии, электрон получает возможность к практически беспрепятственному дальнейшему ее увеличению вплоть до порога ионизации. Это обстоятельство мы уже использовали ранее [8, 9] для приближенных расчетов.

Формулу (23) можно представить в виде, привычном для специалистов по электролюминесценции:

$$\eta = \eta_0(U) e^{-\frac{b_1}{\sqrt{U}}}, \quad (24)$$

где U — приложенное к образцу напряжение, а $\eta_0(U)$ — медленно меняющаяся функция U . Чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить, что $z_{cb} \sim E$, а $E = \frac{U}{L}$. Отличие от привычной зависимости состоит лишь в том, что $\eta_0(U)$ в данном случае не возрастающая, а убывающая функция U . Большой роли это отличие

не играет, ибо в большинстве случаев этой зависимостью вообще пренебрегают, потому что измерения ведутся в малом интервале значений U .

Подставив в (23) уже применявшиеся значения параметров, получим, что $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3}$ при $E = 600$ В/см и $\eta = 3,8 \cdot 10^2$ при $E = 6 \cdot 10^3$ В/см. Формула эта справедлива, однако, лишь при не слишком больших η . Она была выведена без учета того, что для приобретения энергии ω_n электрону необходимо пройти путь, равный $\frac{\omega_n}{qE}$. Поскольку получить в результате тепловой флуктуации начальную энергию ω_0 электрону нужно как раз к началу этого пути, то при вычислении "числа попыток" приобрести энергию его надо исключить из общей длины кристалла. Если $\eta \gg 1$, то суммарная длина таких путей может оказаться сравнимой с длиной кристалла. Это приведет к заметному снижению выхода. Для учета этого обстоятельства в формуле (23) величину L следует заменить на L' , равную:

$$L' = L - \eta' \frac{\omega_n}{qE}, \quad (25)$$

где η' — значение квантового выхода ударной ионизации с учетом этой поправки. Подставив (25) в (23) и решив полученное уравнение относительно η' , найдем, что

$$\eta' = \frac{\eta}{1 + \eta \frac{\omega_n}{qE}}, \quad (26)$$

где η находится по формуле (23). Как видно из этой формулы, при малых η величина $\eta' = \eta$, а при больших — $\eta' = \frac{qE}{\omega_n}$, т.е. все электроны "не тратят времени попусту", а только и делают, что разгоняются и совершают ударную ионизацию. Согласно (26) при $E = 6 \cdot 10^3$ В/см $\eta' = 2,1 \cdot 10^2$. Это значительно превышает величину, наблюдаемую на опыте. Такое расхождение (теперь уже в более "привычную" сторону) можно попытаться объяснить тем, что в электрическом поле квантовый выход излучательной рекомбинации почему-то порядка на три меньше, чем при фотовозбуждении. С большой величиной η согласуется и экспоненциальный вид вольт-амперных характеристик наших кристаллов (рис. 1), который и должен быть таким при сильном размножении электронов. Однако, если размножение электронов велико, то ток должен экспоненциально зависеть и от расстояния между электродами (при заданной напряженности поля). Между тем, прямые опыты по измерению тока через один и тот же кристалл при последовательном его сошлифовывании и соответственном сближении электродов показали, что ток в заданном поле при этом меняет-

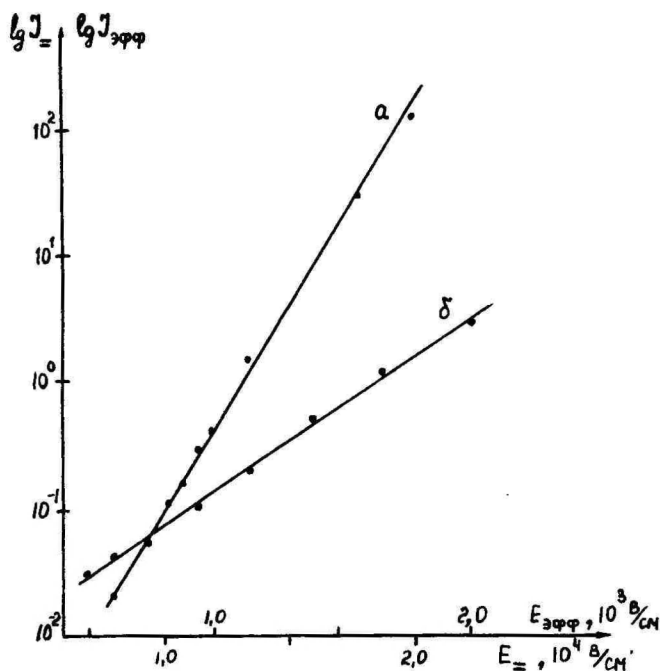


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика кристалла ZnS-Cu, Sm в постоянном (а) и переменном (б) поле.

ся мало, причем иногда он даже возрастает при сближении электродов. Это однозначно показывает, что в наших условиях $\eta < 1$ и заметного размножения электронов не происходит. Значит, надо искать другой путь.

Расхождение же между вычисленной и измеренной величиной η легко объясняется на основе структуры зоны проводимости сульфида цинка. Формула (23) получена в предположении, что линейная связь между энергией и импульсом электрона устанавливается при достаточно малых энергиях, во всяком случае, не больших тех, которые соответствуют λ_{max} . Если E достаточно велико, то λ_{max} может оказаться настолько малым, что это условие уже не будет выполняться. Для более точного расчета вместо формулы (23) при вычислении η следует пользоваться общей формулой (19), но считать, что величина b в ней не постоянна, а убывает с ростом λ . Аналитический вид этой зависимости можно было бы найти, если бы была точно известна структура зон в исследованных кристаллах. Однако, в настоящее время расчеты выполнены лишь для двух крайних случаев -

чисто гексагональной и чисто кубической решетки, причем результаты получились существенно различными. В частности, оказалось, что в кубических кристаллах нижняя зона проводимости имеет ширину всего 2 эВ и отделена запрещенной зоной от остальных зон, тогда как в гексагональных кристаллах она значительно шире и перекрывается с остальными зонами проводимости (рис. 2). Наши же кристаллы имеют чередующиеся куби-

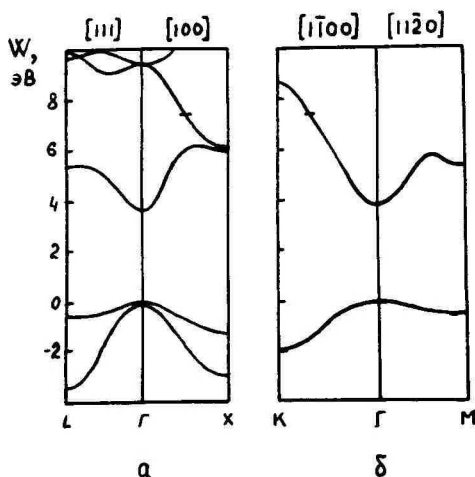


Рис. 2. Зонная структура ZnS с кубической (а) и гексагональной (б) решеткой.

ческие и гексагональные слои толщиной от 1 до 30 монослоев. Структура зон для такой сложной решетки еще не рассчитана. Поэтому остается ограничиться замечанием, что поскольку с помощью формул (II) и (23) экспериментальная величина η "взята в вилку", нет сомнений, что при некотором подходящем виде функции $b(x)$ можно получить хорошее согласие с опытом. Можно даже указать, что $b(x)$ должна убывать от нескольких десятых при $x = 0$ до тысячных при $x > 20$.

Отметим также, что описываемая формулой (23) зависимость $\eta(E)$, а значит, и зависимость $\eta'(E)$ немонотонна, причем максимум приходится на $x_b \approx 1$, что соответствует $E = 3 \cdot 10^4$ В/см. Исследования зависимости от напряжения яркости электролюминесценции и тока сквозь кристаллы показали, что квантовый выход электролюминесценции этих кристаллов действительно

имеет максимум. При этом, если принять меры, чтобы избежать повышения температуры кристалла из-за выделения джоулева тепла, он оказывается при напряженностях поля, близких к этому значению (рис. 3). Это можно рассматривать, как некое дополнительное подтверждение развиваемой теории.

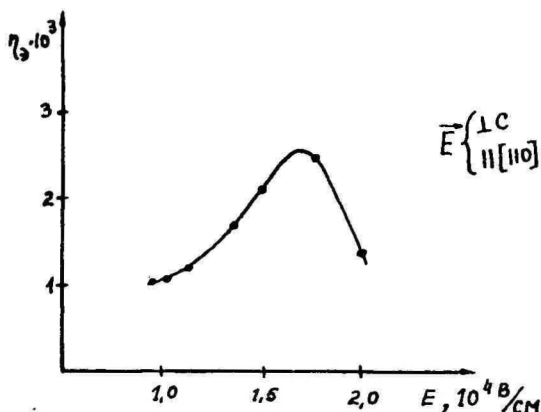


Рис. 3. Зависимость выхода η_3 от напряженности постоянного поля для ZnS-Cu , 5м .

Нерешенные вопросы

Остается, однако, и ряд нерешенных вопросов. Так, неясна природа частотной зависимости электролюминесценции. При переменном напряжении, даже низкочастотном (40 Гц), квантовый выход заметно (не менее, чем на порядок) больше выхода при постоянном напряжении, а яркость отличается еще сильнее. (Это и позволило наблюдать электролюминесценцию при столь низких полях как 600 В/см). Максимум выхода достигается здесь при значительно меньших полях (рис. 4) (около $1,5 \cdot 10^3$ В/см) и токах, так что объяснить его разогревом кристалла невозможно. В то же время, изложенная выше теория вообще не содержит частотно-зависимых параметров, ибо рассматриваемые в ней процессы разыгрываются настолько быстро, что они "следят" за полем при частоте не только 40 Гц, но и раз в 100 большей.

По-видимому, вопрос о частотной зависимости электролюминесценции следует решать совместно с вопросом о вольт-ам-

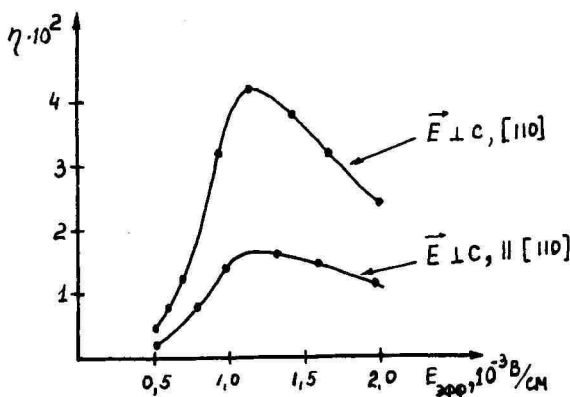


Рис. 4. Зависимость выхода η от напряженности переменного поля для ZnS-Cu, Sm.

перной характеристики связана с ограничением тока отрицательным пространственным зарядом, возникающим возле катода. Просто при синусоидальном напряжении этот заряд слабее ограничивает ток сквозь кристалл, ибо он не успевает полностью сформироваться, так как для этого ему отводится лишь время, равное полупериоду напряжения, а в следующий полупериод он может рассасываться. Заметим, что если бы нелинейность вольт-амперной характеристики объяснялась положительным зарядом вблизи катода, облегчающим туннельное проникновение электронов, то эффект был бы обратным. Так как при постоянном напряжении возникает заряд большей плотности, он должен в большей мере способствовать туннельному проникновению электронов и ток сквозь кристалл был бы большим, чем на переменном напряжении. Таким образом, из трех возможных объяснений нелинейности вольт-амперной характеристики (размножение электронов, ограничение пространственным зарядом и туннельный эффект) не противоречит опыту только ограничение пространственным зарядом. Формирование ограничивающего ток заряда в течение одного полупериода и его рассасывание в течение другого могут, конечно, привести к частотной зависимости тока сквозь кристалл. Однако, пока не удалось создать достаточно конкретной модели этого процесса, чтобы его можно было описать количественно. То же можно сказать и о влиянии переменного и постоянного поля на распределение потоков рекомбинации между центра-

ми свечения и тушения. Поэтому вопрос о частотной зависимости электролюминесценции наших кристаллов еще нельзя считать решенным.

Второй нерешенный вопрос связан с анизотропией электролюминесценции. Все данные, приведенные до сих пор в этой статье, относились к наиболее благоприятному направлению электрического поля (\perp оси C и направлению $[110]$). Если же направить его вдоль оси C , то ток и яркость уменьшаются настолько, что для получения прежней яркости приходится увеличивать поле раз в 20. Если же приложить поле по направлению $[110]$, то яркость и выход получаются всего раза в два меньше, чем в наиболее благоприятном направлении.

Если бы эта анизотропия проявлялась только в электролюминесценции, ее можно было бы объяснить анизотропией зоны проводимости, которая становится заметной лишь для больших энергий электронов, т.е. достаточно далеко от Γ -точки. Но за электропроводность ответственны электроны с тепловой энергией, на которых анизотропия зоны проводимости еще не должна сказаться. Поэтому приходится искать другую причину анизотропии электропроводности.

Наиболее вероятной нам представляется анизотропия подвижности. Она может быть вызвана двумя причинами, действующими одновременно и независимо. Во-первых, как показано в $[10]$, примеси (в том числе Eu и Cu) в этих кристаллах распределены не равномерно по объему, а сосредоточены главным образом в гексагональных прослойках. Так как ось C пронизывает эти прослойки, электроны, движущиеся вдоль нее, вынуждены пересекать их и будут испытывать в них сильное рассеяние. Электроны же, движущиеся перпендикулярно оси C , могут вообще не заходить в гексагональные прослойки, ибо они движутся параллельно их плоскости. Во-вторых, как было показано в той же работе, наши кристаллы представляют собой как бы стопки из тонких плоских блоков, сросшихся друг с другом под углом двойникования в несколько градусов. Как известно, границу двойникования можно представить как "стенку" дислокаций, ибо в ней имеется множество дислокаций, параллельных ребру угла двойникования и расположенных на определенном расстоянии друг от друга, зависящем от величины угла двойникования. При малых углах расстояние между дислокациями составляет десятки постоянных решетки, так что они образуют не "стенку", а скорее "забор", но все же этот "забор" рассеивает проходящие сквозь него электроны. Поскольку границы двойникования в этих крис-

таллах почти параллельны гексагональным прослойкам, то их влияние на движение электронов вдоль оси C будет аналогичным. Когда поле приложено параллельно оси C , оба эти плоскостные дефекта решетки уменьшают длину свободного пробега, а с ней и подвижность электронов. А это, в свою очередь приводит и к уменьшению тока сквозь кристалл и к уменьшению квантового выхода электролюминесценции. К сожалению, пока неизвестно, который из этих двух факторов действует сильнее. Неясно также, почему ток и выход электролюминесценции несколько (раз в два) различаются для двух направлений, перпендикулярных оси C (направления, лежащего в плоскости (110) и перпендикулярного этой плоскости).

Заключение

В заключение следует подчеркнуть, что предпробойная электролюминесценция представляет собой мощный инструмент исследования структуры зоны проводимости далеко от Γ -точки и связанного с ней поведения высокоэнергетических электронов в кристаллах, ибо ее свойства почти целиком определяются именно этими электронами. В этом отношении с предпробойной электролюминесценцией может конкурировать только электрический пробой, но он неустойчив по самой своей природе и может даже привести к порче образца. Предпробойная электролюминесценция же, сохраняя достоинства пробоя в отношении информативности, лишена его недостатков. Как видно из статьи, даже сам факт наблюдения предпробойной электролюминесценции в полях менее 10^3 В/см привел к весьма фундаментальному выводу о характере электрон-фононного взаимодействия в сульфиде цинка. Весьма вероятно, что вывод о квадратичном ослаблении этого взаимодействия по мере роста энергии электрона применим и к другим кристаллам с решеткой типа вюрцита, например, к нитриду галлия, который, как известно, тоже обнаруживает предпробойную электролюминесценцию.

Литература

1. А.Н. Ботоев, Ю.П. Тимофеев. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 2, 1981, 32.
2. Б. Давидов, И. Шмушкевич. ЖЭТФ, 10, 1940, 1043.
3. В.Л. Левшин, Э.Я. Арапова, А.И. Блажевич и др. Труды ФИАН, 23, 1963, 64.
4. M. Aven, C.A. Mead. Appl. Phys. Letters, 7, 1965, 8.
5. А.А. Андреев, Н.Д. Борисенко, А.В. Коваленко и др. Изв. АН СССР. Неорг. мат., 17, 1981, 1162.
6. M.J. Cardona. Phys. Chem. Solids, 24, 1963, 1543.
7. M.L. Cohen, T.K. Bergstresser, Phys. Rev., 164, 1967, 1069.
8. А.Н. Ботоев, В.В. Демьянов, Е.Ю. Львова и др. ЖПС, 36, 1982, 242.
9. Н.А. Горбачева, Е.Ю. Львова, М.В. Фок. ЖПС, 36, 1982, 93.
10. Г.Е. Архангельский, Е.Е. Букке, Т.И. Вознесенская и др. Труды ФИАН, 129, 1981, 66.

MECHANISM OF SUB-BREAKDOWN ELECTROLUMINESCENCE IN WEAK FIELDS AND ELECTRON-PHONON INTERACTION

A. Botoyev, E. Lvova, M. Pok

S u m m a r y

The weak field electroluminescence of the homogeneous high resistivity ZnS crystals doped with Cu and Sm, Eu, or Tm was shown to be due neither to injection mechanism nor to Zener effect but to impact ionization of the crystal lattice. Appearance of electrons with energy exceeding the ionization threshold can be explained on assumption that the mean free path of electrons changes as square of their energy. The same result was obtained theoretically taking into account the real zone structure of ZnS.

Experimentally observed exponential voltage-current relationship is assumed be due to current limiting by the space-charge.

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРАХ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Б.А. Ковалев

В работе исследуются деградационные явления в свежих и состаренных электролюминоцирующих устройствах при электро-, фото-, рентгено- и радикаловозбуждении.

К настоящему времени на основе сульфида цинка и сульфоселенидных соединений синтезированы достаточно яркие электролюминофоры [1-3], нашедшие широкое применение в различных областях народного хозяйства [4]. Однако, опыт практического использования электролюминоцентных устройств выявил существенный недостаток, заключающийся в том, что яркость свечения электролюминофоров в процессе работы непрерывно уменьшается. В последние годы выдвигаются новые требования к качеству и стабильности люминофоров, которые должны надежно работать в экстремальных условиях (повышенная влажность, частота, температура и т.п.). В этой связи проблема повышения стабильности свечения является актуальной практической задачей для электролюминофоров переменного тока.

Анализ периодической литературы показал, что процессы, приводящие к старению, происходят в местах концентрации высокого электрического поля и могут быть описаны с помощью различных моделей: 1. образование глубоких дырочных и электронных ловушек; 2. уменьшение напряженности электрического поля; 3. электрохимические процессы [5]. Перечисленные гипотезы противоречивы, способны объяснить лишь отдельные экспериментальные факты и непригодны для объяснения совокупности изменяющихся при старении характеристик электролюминофоров.

Предполагают, что при старении уменьшается напряженность электрического поля в барьерных областях кристаллов, однако конкретных опытных данных исследователи не приводят. Остается неясным, ухудшаются ли условия возбуждения или рекомбинации, или со временем претерпевают изменения оба эти процесса. Нет сведений о временной зависимости величины первоначального тока электронов, поступающих в область сильного поля; отсутствуют данные о роли люминесцентных свойств поверхности, структурных дефектов и влажности в механизме старения элект-

ролюминофоров.

Скудны и противоречивы экспериментальные данные о влиянии напряжения на скорость спада яркости электролюминесценции (ЭЛ) и неизвестна роль второй фазы в процессах старения. Наконец, не сформулированы физические основы механизма старения электролюминофоров, из которых вытекали бы пути повышения стабильности и перспективы разработок люминофоров с улучшенными свойствами. Для решения перечисленных вопросов в данной работе изучались свежие и состаренные образцы при электро-, фото-, рентгено- и радикаловозбуждении.

Изменение электрических и люминесцентных
свойств барьерных областей микрокристал-
лов со временем
[6-16]

Электролюминесценция обычных люминофоров, содержащих медь, является следствием ударной ионизации атомов решетки или центров свечения электронами, ускоренными электрическим полем в небольших частях зерен, в которых присутствуют энергетические барьеры. В случае переменного напряжения, когда общее число рекомбинаций в люминофоре равно числу ионизаций за то же время, средняя яркость (В) ЭЛ может быть выражена через первоначальный ток I_0 , входящий в барьер, включенный в запирающем направлении, общий ток $I = I_0 M$ и коэффициент умножения M следующим образом [17]

$$B = c P I_0 M, \quad (1)$$

где c - коэффициент пропорциональности, P - квантовый выход рекомбинаций (доля рекомбинаций в люминофоре, сопровождающаяся излучением), $N = 1 - M^{-1}$ - выход ионизаций (число электронно-дырочных пар в расчете на один электрон, вышедший из области сильного поля).

Если свечение возбуждается постоянным напряжением (в определенных условиях электролюминофоры переменного тока работают при приложении к ним постоянного напряжения) и происходит одновременно с ионизацией, то яркость ЭЛ в наиболее простом случае определяется выражением [17]

$$B = c_1 P I_0^2 (M - 1). \quad (2)$$

Исследования показали, что при старении наблюдается уменьшение I_0 , I , M и N . Данные об измерениях указанных ве-

личин со временем получены из вольт-амперных характеристик, измеренных на переменном (рис. 1) и постоянном (рис. 2) нап-

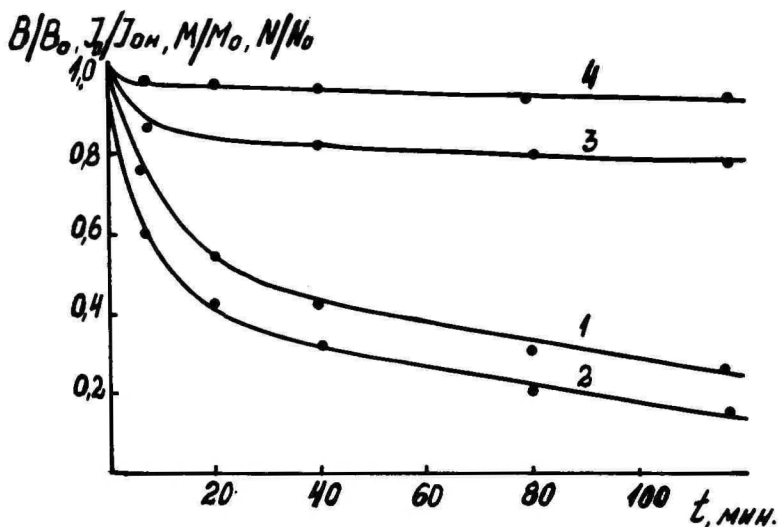


Рис. 1. Изменение со временем яркости (ЭЛ) (1), тока I_0 (2), коэффициента умножения носителей M (3) и квантового выхода ионизации N (4).

ряжениях. Качественно сходные результаты для $M(t)$ получены из измерений фототоков, появляющихся при освещении люминофоров УФ-излучением (365 нм). Сходство в изменении величин I_0, M и N со временем указывает на то, что измерявшиеся токи действительно связаны с теми областями сильного электрического поля в кристаллах, которые определяют интенсивность ЭЛ.

Для определения изменения P при старении изучали положение главного пика волны яркости в зависимости от времени работы люминофора. Известно, что между приложенным синусоидальным напряжением и максимумом волны яркости существует определенное фазовое соотношение, характеризуемое углом φ , который отсчитывается от нулевого значения приложенного напряжения.

При возбуждении электролюминофоров переменным напряжением величина P зависит от частоты, температуры и концентрации тушащих примесей [17]. Там же показано, что P связано с углом φ следующим соотношением

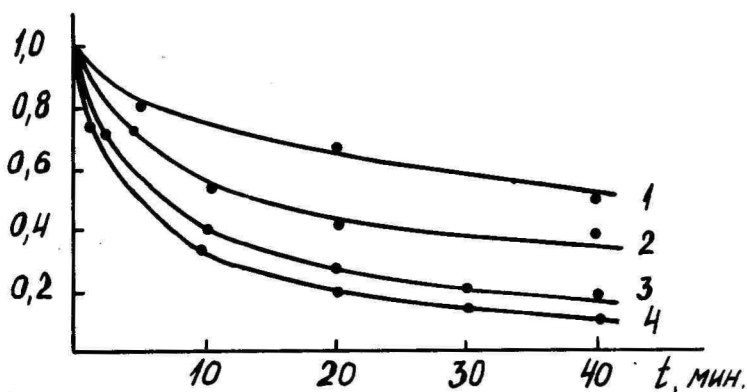


Рис. 2. Изменение со временем характеристик электролюминесцентных конденсаторов, работающих на постоянном напряжении. 1 - первоначальный ток, 2 - коэффициент умножения, 3 - ток через конденсатор, 4 - экспериментальные значения яркости электролюминесценции. Люминофор ЭЛС-510 в цинковоборосиликатном стекле, испытан при комнатной температуре, напряжение 150 В.

$$\varphi = \arccos \left[-A + \sqrt{A^2 + 0.5} \right], \quad (3)$$

$$A = \frac{(P_m + c_2)^2}{c_2 Q_0} = \frac{(\gamma_P)^2}{\frac{\gamma_T}{\gamma_a} (1-P)} + 2\gamma_P + \frac{\gamma_T}{\gamma_a} (1-P). \quad (4)$$

где Q_0 - концентрация ионизированных центров люминесценции и тушения, $c_2 = (\gamma_T / \gamma_a) \cdot h$, h - концентрация дырок на центрах тушения, γ_a и γ_T - вероятность рекомбинации с центрами люминесценции и тушения соответственно. Следовательно, величина угла φ , как и квантовый выход P будет определяться теми же параметрами.

Нами проведено сравнение теоретической и экспериментальной зависимости P и φ от концентрации тушащей примеси для того, чтобы показать характер изменения этих величин от тушителя и идентифицировать изменения φ и P при старении. С этой целью в люминофор при синтезе вводили различное количество кобальта, который, как известно, создает центры тушения [18].

Установлено, что изменение положения главного пика волны яркости относительно приложенного напряжения действительно соответствует изменению величины квантового выхода излучательных рекомбинаций: при уменьшении φ величина ρ снижается и наоборот - рост φ приводит к увеличению ρ .

На рис. 3 (кривая 1) показана зависимость φ от време-

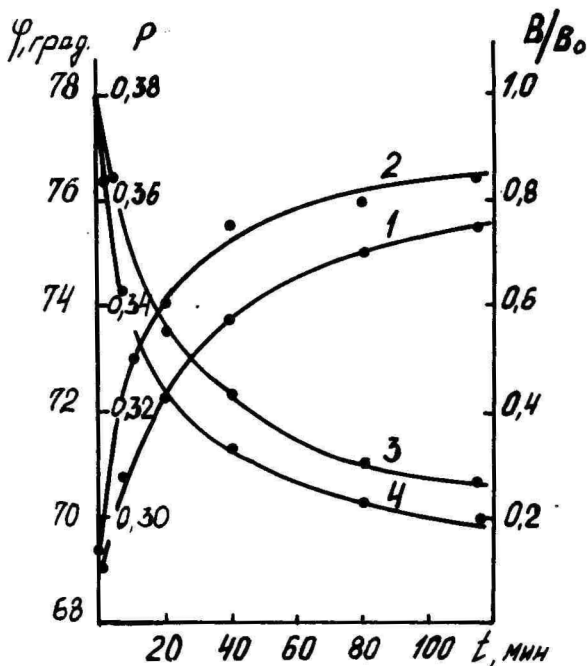


Рис. 3. Изменение фазового положения главного пика волны яркости (1), квантового выхода излучательных рекомбинаций (2) и яркости ЭЛ (3, 4) при старении. Кривая 3 - экспериментальная, 4 - расчетная с учетом изменения ρ при старении. Люминофор ЭЛС-510, напряжение старения 60 В, частота 5 кГц.

ни работы люминофора. Видно, что при старении уменьшение яркости свечения сопровождается увеличением угла φ . Чем сильнее состарен образец, тем относительно больше рост φ . Приведенная зависимость $\varphi(t)$ характерна для всех исследованных люминофоров. Использование выражений (3, 4) и кривой $\varphi(t)$ для подсчета ρ показывает увеличение квантового выхода люминес-

ценции в процессе старения от 0,29 до 0,36 (рис. 3, кривая 2) для промышленного люминофора зеленого цвета свечения.

Учет роста P при подсчете относительного изменения яркости ЭЛ при старении по экспериментальным значениям $I_0(t)$, $M(t)$, $N(t)$ и $P(t)$ по выражению (1) приводит к хорошему соответствию расчетной и экспериментальной зависимости $B(t)$ (рис. 3, кривые 3, 4). Подтверждением тому, что P растет со временем, может служить факт увеличения фотolumинесценции состаренных образцов электролюминофоров, что более подробно будет описано ниже.

Спад яркости ЭЛ со временем сопровождается уменьшением проходящего тока через образцы. Естественно, это должно отразиться на изменении величины потребляемой мощности при работе люминофоров. Зависимость потребляемой мощности W (измерение мощности проводили методом фигур Лиссажу при малых [19] и электронным ваттметром Ф-530 при больших напряжениях [20]) от величины возбуждающего напряжения и времени работы показана на рис. 4а, на котором отчетливо видно уменьшение мощности по мере старения люминофора ЭЛС-510. Адекватный характер изменения $W(t)$ наблюдается для электролюминофоров голубого цвета свечения.

Экспериментальное сопоставление зависимостей $B(t)$ и $W(t)$ показывает, что со временем мощность уменьшается быстрее яркости ЭЛ (рис. 4б), что соответствует результатам полученным выше, где установлено, что I_0 убывает быстрее B . Так как $W \sim I_0 M$, то следует изменения $W(t)$ сопоставить с изменением $I(t)$ при одинаковом спаде яркости ЭЛ.

Проведенный анализ показывает хорошее согласие в изменении величин W и I_0 (I_0 взято потому, что $M(t)$ слабо изменяется в области больших напряжений) со временем (табл. I), полученных на постоянном и переменном напряжениях, что говорит о правильности сделанных выше выводов определяющей роли в процессе старения уменьшения I_0 , M и N .

В процессе работы уменьшение яркости свечения сопровождается изменением спектральных характеристик. Длительная эксплуатация люминофоров при возбуждении низкой частотой (400 Гц) приводит к относительному увеличению интенсивности излучения в зеленой полосе. При уменьшении яркости до одного и того же уровня спектр излучения претерпевает большие изменения при работе люминофоров на высокой частоте: наблюдается более значительное перераспределение энергии излучения в пользу зеленой полосы с одновременным смещением (5 - 25 нм) мак-

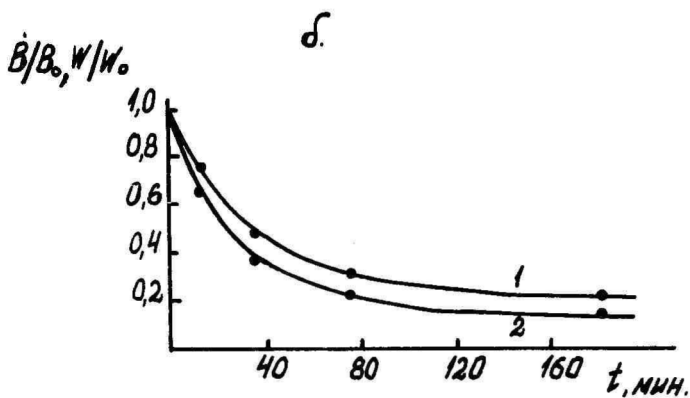
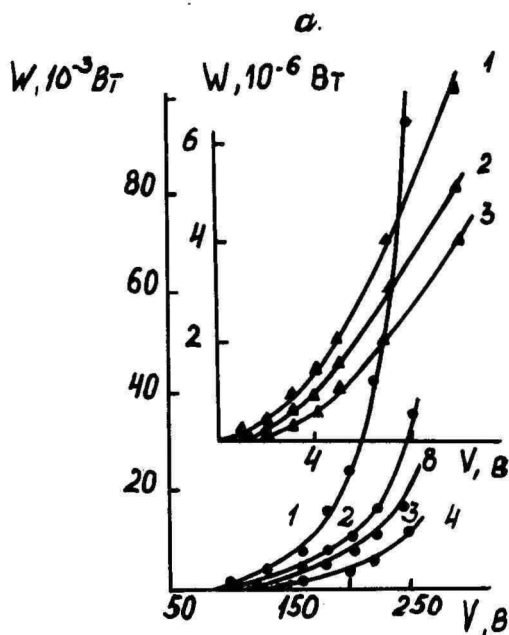


Рис. 4. а. Зависимость потребляемой мощности от напряжения и времени работы. 1 - 0, 2 - 35, 3 - 75, 4 - 210 мин;
б. Изменение со временем яркости ЭЛ (1) и потребляемой мощности (2).
Люминофор ЭЛС-510, напряжение старения 250 В, частота 5 кГц.

Таблица I

Изменение активной мощности и первоначального тока в зависимости от спада яркости ЭЛ

B/B_0	I	0,7	0,55	0,43	0,31	0,27
w/w_0	I	0,6	0,43	0,33	0,22	0,19
$I_0/I_{0н}$	I	0,6	0,42	0,31	0,20	0,17

сумма излучения в длинноволновый участок спектра.

При увеличении температуры окружающей среды в спектре излучения ЭЛ растет доля зеленого свечения. Эксплуатация люминофоров при разных значениях возбуждающего напряжения и температуре 300 К слабо влияет на спектральные характеристики. Наоборот, спектры излучения люминофоров, работающих при 385 К, с ростом напряжения претерпевают значительные изменения: возрастает степень уменьшения интенсивности свечения в голубой области спектра и максимум излучения смещается в зеленую часть спектра. Смещение тем больше, чем выше напряжение старения (рис. 5).

В том случае, когда старение люминофоров обусловлено процессами диффузии заряженных примесей в электрическом поле, можно ожидать определенную зависимость от напряжения времени t_i , в течение которого первоначальная яркость свечения B_0 уменьшается до значения $B = i \cdot B_0$.

Теоретическая зависимость скорости старения люминофора от напряжения может быть получена путем рассмотрения диффузии заряженной примеси в кристалле в присутствии электрического поля. Если положительный ион находится в потенциальной яме ε_0 , то под действием поля, направленного вдоль оси x , высота барьера, разделяющего соседние ямы, со стороны катода уменьшается, а со стороны анода увеличится на $\delta\varepsilon(x)$, в результате чего возникает преимущественное движение ионов в сторону катода. Несложный расчет дает выражение вида

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{i}{1-i} \cdot C_1 \cdot n_0 \cdot \text{ch} C_2 \cdot V_0^{0.5}, \quad (5)$$

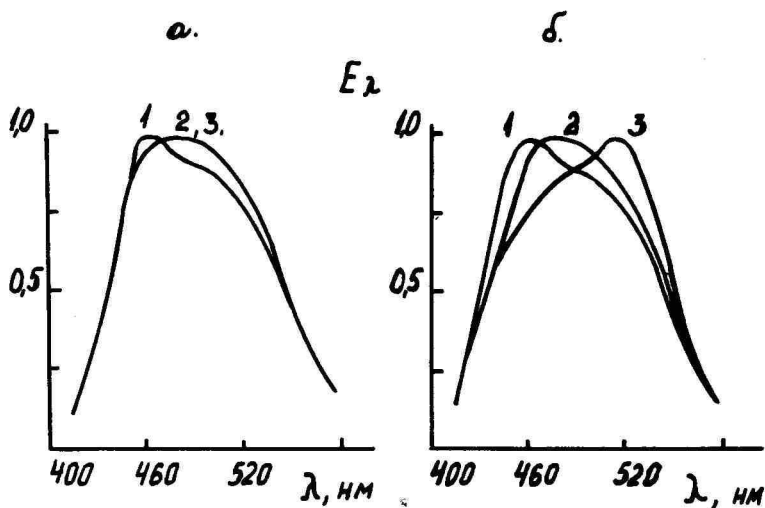


Рис. 5. Изменение спектрального состава излучения электролюминофора голубого цвета свечения, работающего при различных напряжениях и температурах. Температура старения 300 К (а) и 385 К (б). 1 - до старения, 2 - после старения при напряжении 100 В, 3 - после старения при напряжении 350 В. Люминофор состарен до 0,5 В_с, измерения проведены при комнатной температуре и напряжении 100 В.

где C_1 и C_2 - постоянные, n_0 - концентрация ионов в момент $t=0$, V_δ - напряжение на барьере, включенном в обратном направлении.

На рис. 6 сравнивается форма теоретической зависимости τ_i^{-1} от $V^{0.5}$ (предполагается, что $V_\delta \sim V$) и опытных кривых, относящихся к начальным стадиям диффузии, когда изменение $B(t)$ еще малы (i близко к 1). Из рис. 6 видно, что экспериментальная зависимость $\tau_i(V)$ согласуется с ожидаемой. Подобное согласие наблюдается при работе люминофоров как на переменном, так и постоянном напряжениях.

В отличие от люминофоров с зеленым свечением, для которых наблюдается только спад τ_i при повышении V , для образцов с голубым свечением в области высоких V происходит увеличение τ_i (рис. 7).

Если полагать, что $V_\delta \sim V$, то зависимость (5) имеет мес

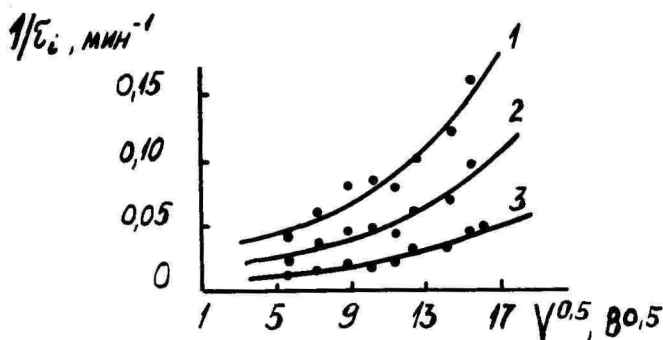


Рис. 6. Влияние рабочего напряжения на время τ_i , в течение которого яркость при напряжении 30 В падает до определенного относительного уровня. $i = 0,8$ (1), $0,7$ (2) и $0,5$ (3). Частота 1 кГц, $T = 373$ К; сплошные кривые по уравнению (5), значения $C_1 n_0$ в относительных единицах, $C_2(1) = C_2(2) = C_2(3) = 0,14$ В $-0,5$.

то на образцах как с зеленым, так и голубым свечением в области низких V . Ослабление зависимости $\tau_i(V)$ в случае образцов с голубым свечением может быть связано с переходом зависимости $V_g(V)$ при больших V к насыщению.

Изучение спектров возбуждения зеленой люминесценции показывает, что ЭЛ-излучение способно поглощаться люминофорами: наблюдается перекрытие спектров возбуждения и люминесценции в области от 400 до 470 нм, что приводит к преобразованию коротковолновой части ЭЛ-излучения в фотолюминесценцию (фотолюминесценция возникает в неактивной части зерна), которое заметно проявляется при высоких уровнях возбуждения.

При реабсорбции излучения создаются дополнительные свободные носители заряда, которые увеличивают ток через зерно люминофора, что приводит к росту напряжения в неактивной части зерна. Рост напряжения в этой части зерна вызывает приток ионов, например, ионов междузельной меди, из него в область барьера и тем самым замедляет спад напряженности электрического поля в нем, что вызывает снижение скорости спада яркости ЭЛ. Это обнаружено на люминофоре ЭЛС-455 В в области больших возбуждающих напряжений (рис. 7).

Возможно другое, что свет ЭЛ уменьшает зарядовое состоя-

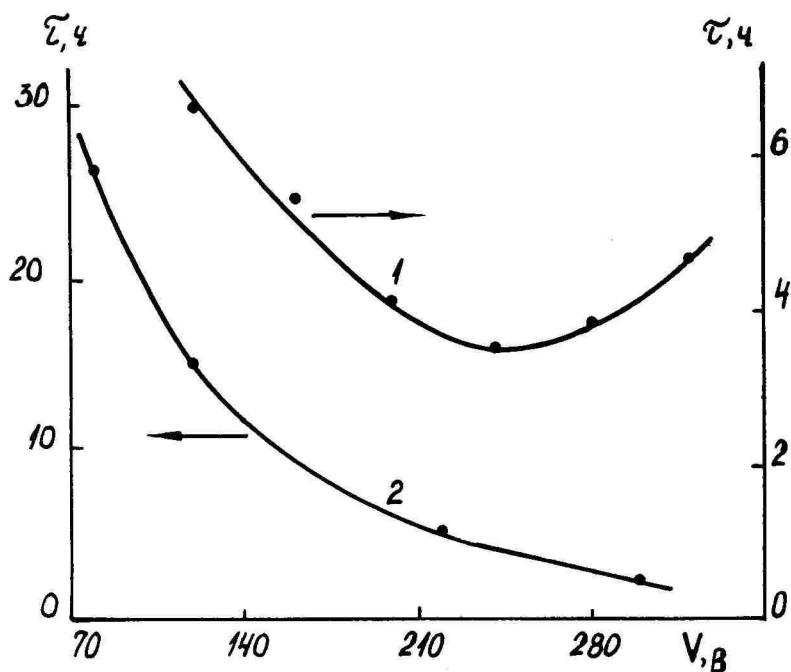


Рис. 7. Старение люминофоров с голубым (1) и зеленым (2) свечением при различных напряжениях. Люминофоры находились в смоле ЭП-096, частота 10 кГц (1) и 4 кГц (2), температура 293 К.

ние меди, что также может явиться причиной изменения скорости дрейфа примеси в сульфиде цинка. Например, в работе [21] отмечается, что свет уменьшает зарядовое состояние меди на 15 - 18%. По-видимому, это справедливо и для нашего случая.

При уменьшении зарядового состояния примеси снижается скорость ее дрейфа из областей генерации ЭЛ-излучения и, следовательно, замедляется спад яркости свечения со временем. Таким образом в электролюминофорах голубого цвета свечения протекание процессов старения осложнено существованием в них обратной оптической связи.

Степень влияния величины возбуждающего напряжения на процессы старения зависит от того, при каких температурах (Т) работают образцы. Кривые спада яркости ЭЛ, измеренные при различных напряжениях и температурах показывают, что при высоких Т изменение величины V слабее сказывается на скорости спада В. Наоборот, при низких Т влияние V на процессы старения более существенно. Об этом свидетельствуют данные табл. 2, где показано, что для люминофора, работающего при комнатной Т, отношение $\tau(V)/(\tau_{100})$ изменяется от 1 до 0,2. Для образцов, испытанных при 385 К, это отношение получено для люминофора ЭЛС-510В.

Таблица 2

Влияние температуры и напряжения на спад яркости свечения люминофора ЭЛС-455В

Температура испытаний, К	Отношение времени полуспада ЭЛК, работающих при различных напряжениях, ко времени полуспада, полученного при напряжении 100 В			
	100 В	170 В	250 В	350 В
273	1	0,68	0,54	0,21
323	1	0,70	0,56	0,26
363	1	0,85	0,70	0,35
385	1	0,90	0,80	0,55

Кривые зависимости времени полуспада от температуры ($\tau \sim \exp(-E_a/kT)$), полученные при старении люминофоров при разных Т и V, построенные в полулогарифмических координатах

$\ln \tau - 1/T$, показывают, что энергия активации процесса старения неодинакова и является функцией величины напряжения старения. Значения E_a , полученные при напряжении 100 В составляют 0,43 и 0,52 эВ для люминофоров ЭЛС-455В и ЭЛС-510В соответственно. При увеличении напряжения значения E_a постепенно уменьшаются (при 350 В E_a равно 0,2 эВ) (рис. 8).

Таким образом, при одновременном воздействии электрического поля и температуры наблюдаются специфические закономерности в изменении некоторых характеристик электролюминофоров: яркости свечения, спектров излучения и величины энергии активации процесса старения. Характер этих изменений может быть обусловлен причинами, рассмотренными выше (нелинейная зависимость $V_g(V)$, обратная оптическая связь), которые стимулируются при увеличении температуры окружающей среды. Все это способствует усилению притока ионов меди из объема в область барьера.

Исследователи давно обнаружили, что влага оказывает заметное влияние на старение электролюминофоров [22-24]. Однако долгое время этому вопросу не уделяли должного внимания. В последние два года появилось несколько работ [25-28], в которых детально рассматриваются причины столь резкого падения стабильности люминофоров в присутствии влаги.

Нами было обнаружено, что в условиях повышенной влажности при старении наблюдаются изменения спектров излучения электро- и фотolumинесценции (перераспределение энергии излучения в пользу голубой полосы), возрастает скорость спада активного тока, яркости электро- и фотolumинесценции, потемнение люминесцентного слоя. Обнаружен эффект просветления потемневшего слоя при выдержке его во влажных условиях.

Быстрый спад яркости ЭЛ происходит в результате 1. ускорения процессов старения [26, 27] из-за увеличения напряжения на зернах (это видно из зависимостей $\phi(V)$ и $\tau(V)$ для влажных люминофоров); 2. потемнения люминесцентного слоя. Причиной потемнения является металлический цинк [27, 28], выделяющийся на поверхности зерен при старении в результате гидролиза сульфида цинка под действием электрического поля [28] или УФ-излучения [26, 28].

Просветление потемневших слоев происходит за счет образования гидроокиси цинка (белой по цвету) при взаимодействии цинка с водой. При этом интенсивность ФЛ восстанавливается полностью, а яркость ЭЛ от 0,18В₀ до 0,38В₀. Вклад потемнения и ускорения процессов старения (в присутствии влаги) в умень-

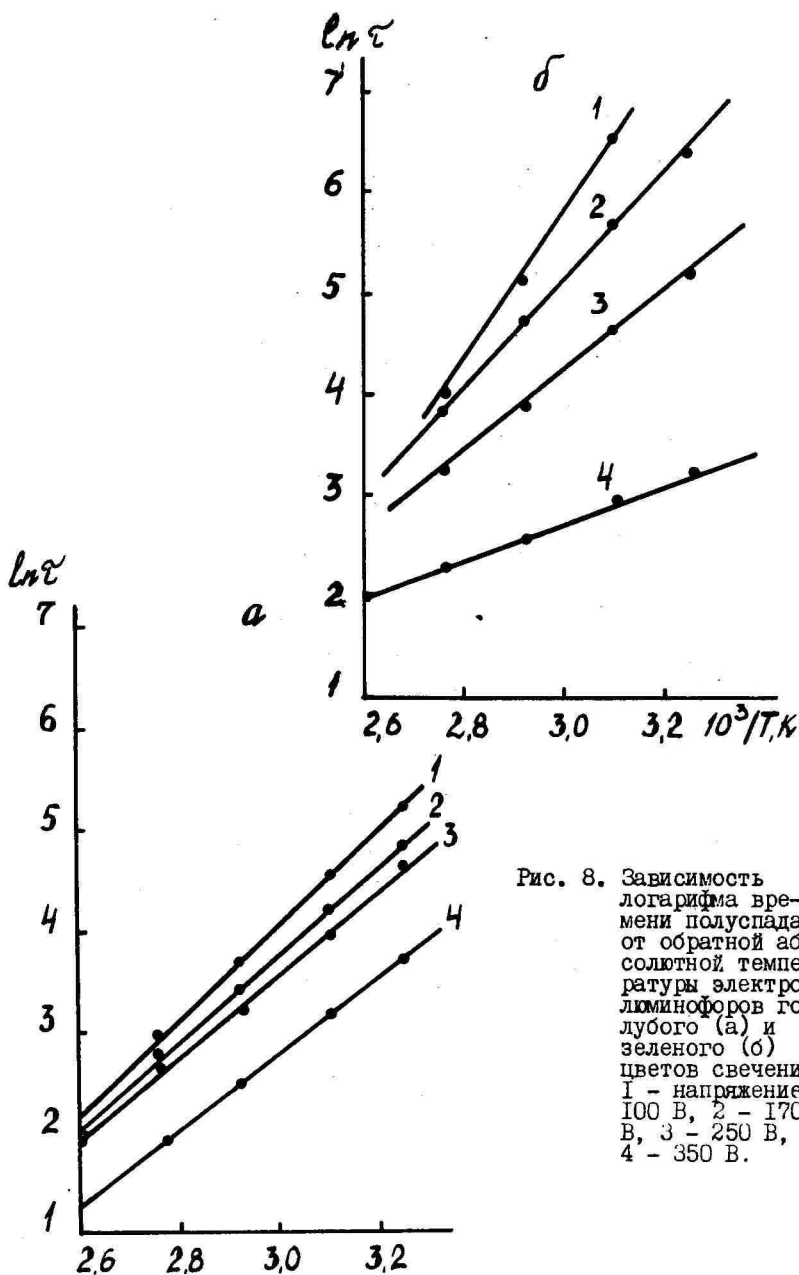


Рис. 8. Зависимость логарифма времени полупада от обратной абсолютной температуры электролюминофоров голубого (а) и зеленого (б) цветов свечения.
1 - напряжение 100 В, 2 - 170 В, 3 - 250 В, 4 - 350 В.

шение яркости ЭЛ приблизительно одинаков [26, 27] .

Изменение люминесцентных объемных свойств при старении

Рассмотренные выше сведения о процессах, происходящих в электролюминофорах со временем, указывают на то, что они (процессы) развиваются не только в местах генерации ЭЛ-излучения но и в соседних с ними областях.

Для зондирования объемных характеристик люминофоров использовали рентгеновское и фотовозбуждение. Результаты исследований подробно описаны в работах [8-10, 14, 29-31] . Установлено, что в начале работы интенсивность фото- и рентгенолюминесценции увеличивается, затем очень медленно снижается (фотолюминесценция), либо остается постоянной (рентгенолюминесценция). При работе во влажных условиях ФЛ резко убывает.

Изучение температурных зависимостей ФЛ и РЛ показывает, что в процессе старения форма кривых $I_{ФЛ}(T)$ и $I_{РЛ}(T)$ не претерпевает соответствующих изменений, однако максимум интенсивности смещается в сторону высоких T на 25-30 К. Кривые температурного тушения, в координатах $\ln(I(0) - I(T))/I(T) - 1/T$, показывают рост энергии активации процесса температурного тушения (E_a) от 0,15 до 0,2 эВ (рис. 9).

В процессах старения в спектрах излучения ФЛ и РЛ наблюдается относительное увеличение свечения в зеленой полосе и максимум излучения смещается в длинноволновый участок спектра. Более значительные изменения в спектрах присущи люминофору голубого цвета свечения.

При изучении спектров возбуждения голубой ($\lambda_{max} = 455$ нм) и зеленой ($\lambda_{max} = 515$ нм) полос свечения установлено, что при старении максимум спектра (и вся кривая) смещается в коротковолновую область и на кривой появляется структура (рис. 10). Сходная картина получена для голубой полосы. ФЛ со временем увеличивается больше в области собственного поглощения и меньше - в активаторной полосе. Подобные изменения в спектрах возбуждения полос и интенсивности ФЛ характерны для люминофоров, содержащих медь в разной концентрации.

~~Изменение~~ Изменение объемных люминесцентных свойств (интенсивности ФЛ и РЛ, спектров излучения и возбуждения, энергии активации температурного тушения и т.п.) свидетельствуют в пользу того, что при старении снижается концентрация меди в областях, где разыгрываются процессы ЭЛ, а также в объеме зерен

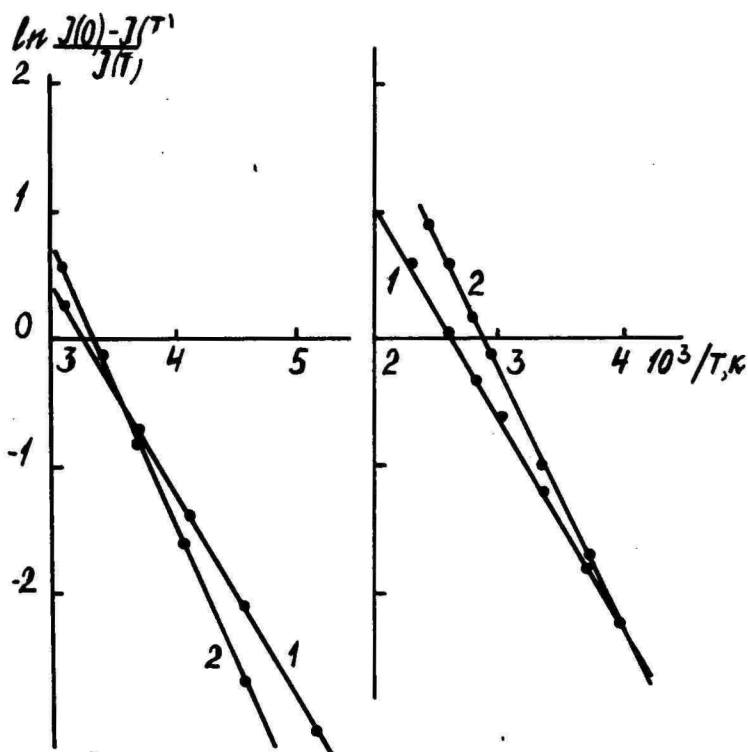


Рис. 9. Кривые температурного тушения фото (а) - и рентгенолюминесценции (б) до (1) и после (2) старения люминофора ЗЛС-510В.

люминофоров. Это приводит к снижению степени концентрационно-го тушения в них. Например, в серии образцов с постепенно уменьшающейся концентрацией меди (от 0,4 до 0,1% вес.) наблюдаются подобные изменения (какие замечены при старении) при данных видах возбуждения.

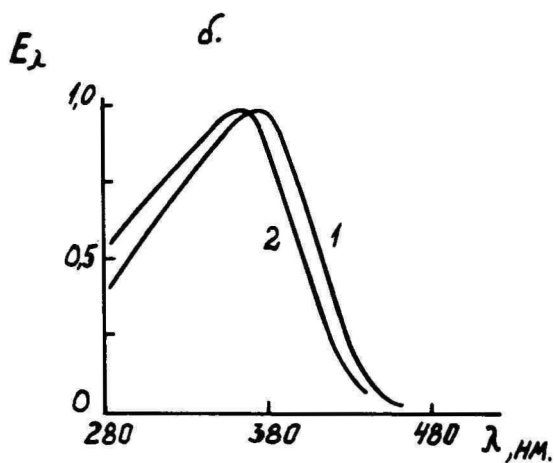
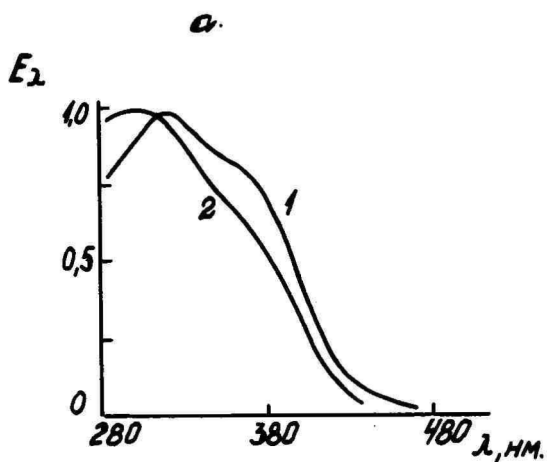


Рис. 10. Нормированные спектры возбуждения зеленой полосы свечения (1) и состаренных (2) люминофоров ЗЛС-455В (а) и ЗЛС-510В (б). Напряжение старения 600 В, частота 10 кГц, люминофоры состарены до 0,5В₀ без диэлектрика при семикратном перемешивании.

Люминесцентные свойства поверхности состаренных электролюминофоров

Поверхностные свойства вещества исследуются с помощью различных методов [32], но наибольшую информацию о люминесцентной способности люминофоров несет радикалорекомбинационная люминесценция (РРЛ) [33], т.е. свечение кристаллофосфоров, возникающее в результате рекомбинации адсорбированных на их поверхности атомарных газов. В данной работе возбуждение люминофоров осуществляли атомарным водородом. Некоторые из полученных результатов описаны в статьях [34-37].

Исследование люминесцентных свойств поверхности электролюминофоров позволило установить, что интенсивность РРЛ отличается в 7-8 раз от партии к партии (яркость ЭЛ и ФЛ не более чем на 10-20%), а стабильность в 2-2,5 раза. Состояние поверхности в первую очередь (при прочих равных условиях получения люминофоров) зависит от обработки поверхности (после синтеза с поверхности частиц удаляют сульфид меди) химическими реагентами. Обычно поверхность частиц обрабатывают до тех пор пока исчезнет голубоватый оттенок промывочного раствора. При этом люминофоры дают максимальную яркость.

Исследование влияния времени обработки поверхности частиц на параметры РРЛ и ЭЛ позволили установить, что для сохранения яркости ЭЛ время обработки можно сократить в 5-7 раз. При этом люминофоры имеют низкую интенсивность РРЛ, но обладают стабильностью в 1,4-1,6 раза выше. Сокращение времени обработки сохраняет на поверхности частиц очень тонкий слой сульфида меди или высокую концентрацию меди в приповерхностном слое. По-видимому, это является решающим фактором в повышении стабильности электролюминофоров.

Явление РРЛ было использовано для изучения деградиационных процессов, происходящих на поверхности зерен люминофоров. Установлено, что при старении наблюдается уменьшение интенсивности РРЛ, особенно в период, когда яркость ЭЛ уменьшается в два раза и увеличивается активность поверхности к реакции рекомбинации атомарного водорода (рис. II). Сравнение спектров излучения свежих и состаренных образцов показывает, что со временем максимум излучения смещается на 25-30 нм в длинноволновый участок спектра и в свечении наблюдается рост интенсивности в голубой полосе. При старении также увеличивается концентрация поверхностных дефектов с энергетической глубиной 0,35 и 0,4 эВ.

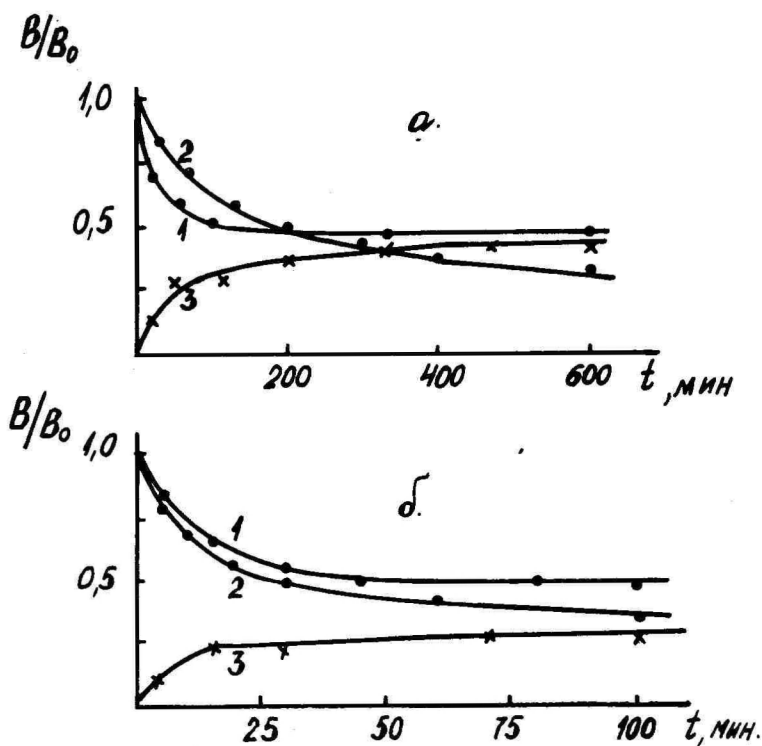


Рис. II. Изменение со временем интенсивности радикалорекомбинационной люминесценции (1), электролюминесценции (2) и активности поверхности (3) люминофоров ЭЛС-510 (а) и ЭЛС-455 (б).

Подобные изменения возможны, поскольку при работе люминофоров в тех областях зерен, где действует электрическое поле, с течением времени уменьшается концентрация примесей — ионов междузельной меди. Дрейф ионов меди возможен в направлении к поверхности. Об этом свидетельствуют изменения параметров РРЛ и профиль распределения меди в состаренных образцах [38].

В процессе старения концентрация меди в приповерхностном слое зерен возрастает, на некотором расстоянии от поверхности она меньше и в глубине кристаллов одинакова (рис. 12).

Таким образом, изучение характеристик состаренных электролюминофоров при различных видах возбуждения, при которых

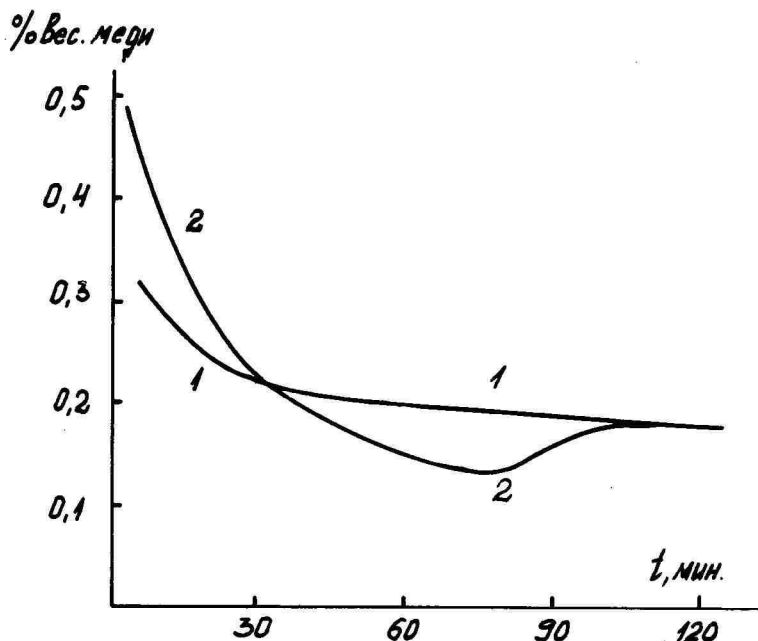


Рис. 12. Изменение распределения меди в свежем (1) и состаренном (2) образцах в зависимости от времени травления.
Люминофор ЭЛС-510В.

зондируются определенные области (барьер, объем, поверхность) зерен, позволило проследить за пространственным распределением процессов старения.

Влияние дислокаций на характеристики электролюминофоров

Обнаружено, что пластическое деформирование приводит к увеличению плотности дислокаций в зернах люминофоров. При этом **гранулометрический и спектральный состав при электровозбуждении не изменяются. Одновременно с ростом плотности дислокаций медленно снижается яркость ЭЛ и резко повышается стабильность электролюминофоров.** При уменьшении яркости ЭЛ на 10–12% время полуспада увеличивается в два раза; при уменьше-

нии B на 23-25% τ увеличивается в три раза (рис. 13).

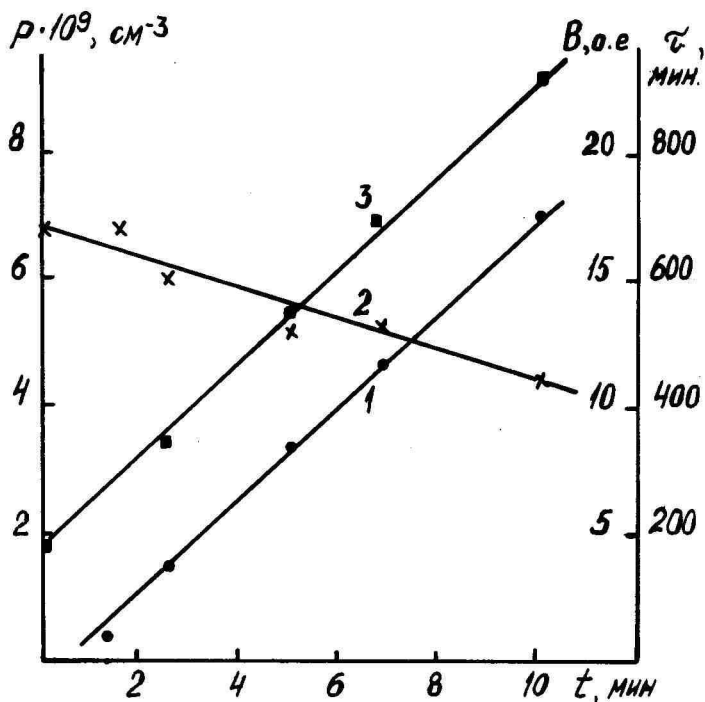


Рис. 13. Изменение плотности дислокаций (1), яркости ЭЛ (2) и времени полуспада (3) от времени обработки люминофора ЭЛС-510В.

Зависимость B и τ от плотности дислокаций, созданных в зернах пластическим деформированием, хорошо описывается выражениями

$$B = B_0 - K_1 \cdot \rho, \quad (6)$$

$$\tau = \tau_0 - K_2 \cdot \rho, \quad (7)$$

где B_0 и τ_0 - яркость ЭЛ и время полуспада недеформированных люминофоров, ρ - плотность дислокаций, K_1 и K_2 - коэффициенты пропорциональности.

По-видимому, при механическом деформировании микрокри-

таллов в них происходит размножение, генерирование и перемещение дислокаций к поверхности зерен. Вместе с ними, по всей вероятности, перемещаются различные дефекты, примеси и т.д., о чем свидетельствует появление дополнительной красной полосы в спектре РРЛ и новых поверхностных дефектов. Очевидно, явления, происходящие при пластическом деформировании порошковых люминофоров такие, какие обнаружены авторами работы [39] при исследовании деформационной люминесценции в монокристаллах сульфида цинка.

Так как при старении наблюдается дрейф заряженных дефектов, то повышенная плотность дислокаций (причем заряженных [39]) в приповерхностном слое является препятствием для примесей, выходящих из барьерных областей и в результате этого увеличивается стабильность электролюминофоров.

Изменение фазы Cu_{2-x}S в процессе старения

Известно [40, 41], что соединение Cu_{2-x}S имеет несколько модификаций: α - β - γ -фазы Cu_2S (хальказин), $\text{Cu}_{1,94-1,96}\text{S}$ (прелит), $\text{Cu}_{1,76-1,83}\text{S}$ (дигенит), $\text{Cu}_{1,75-1,76}\text{S}$ (анилит), которые стабильны при комнатной температуре и обладают различными структурными, электрическими и оптическими свойствами. В люминофорах постоянного тока на поверхности зерен присутствует $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ [42]. Сведений о точном составе второй фазы в электролюминофорах переменного тока в литературе нет. Поскольку эти соединения имеют неодинаковые свойства, то, очевидно, параметры электролюминофоров (яркость, стабильность) во многом будут определяться конкретным составом второй фазы.

Нами предпринята попытка определить модификацию второй фазы в исследуемых люминофорах. Метод идентификации заключался в нахождении спектра оптического поглощения (α_λ) поверхностного сульфида меди путем сравнения спектров излучения отмытого и неотмытого люминофоров [41, 42]. При данном способе важно, чтобы интенсивность возбуждения была одинаковой для исследуемых образцов. В нашем случае использовано рентгеновозбуждение (60 кВ, 10 мА). Зная зависимость $\sqrt{\alpha_\lambda}$ от $h\nu$, находили ширину запрещенной зоны и затем по графику зависимости ΔE от состава соединений Cu_{2-x}S [40] производили идентификацию второй фазы.

Обнаружено, что в электролюминофорах переменного тока вторая фаза представляет соединения различного состава от $\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ до $\text{Cu}_{1,7}\text{S}$. Такой разброс в составе второй фазы от лю-

минофора к люминофору зависит от технологии изготовления образцов (температуры, состава шихты и т.п.).

Неотмытый люминофор без диэлектрика помещали в разборный конденсатор (для исключения протекания сквозных токов электроды покрывали тонким слоем лака ЭП-096) и старили до $0,5V_0$, после старения перемешивали и снова старили. Так повторяли несколько раз. Затем часть состаренного люминофора отмывали от поверхностной фазы и описанным выше способом определяли модификацию фазы в состаренном образце.

В процессе старения люминофора ЭМ-510 наблюдается изменение состава фазы от $Cu_{1,75}S$ до $Cu_{1,8}S$. Чем больше состарен люминофор, тем ближе его состав к хальказину. Люминофоры со второй фазой, по составу близкой к Cu_2S , обладают большей стабильностью, чем люминофоры с фазой более богатой серой.

Изменение состава фазы при старении свидетельствует в пользу дрейфа ионов меди из барьерных областей, уменьшения тока I_0 (часть тока I_0 уменьшается по этой причине) и измерения электрических и оптических характеристик люминофоров.

Регенерационная способность состаренных электролюминофоров

Выдержка состаренных люминофоров в условиях повышенных температур приводит к частичному восстановлению характеристик, которые видоизменяются в процессе старения [43, 44]. Скорость восстановления яркости ЭЛ зависит от степени и условий (величина напряжения, частоты, температуры) старения, концентрации и вида примеси, величины приложенного напряжения при регенерации и т.д. Срок службы электролюминесцентных устройств с помощью регенерации можно увеличить в несколько раз без существенного изменения спектральных характеристик.

Основные процессы, происходящие при старении

Комплексное изучение поверхностных, объемных и барьерных люминесцентных свойств, характер их изменения со временем, влияние на них различных технологических и эксплуатационных факторов позволило проследить за развитием процессов старения, областью их распространения и взаимодействия в порошковых электролюминофорах переменного тока. Основные процессы, происходящие при старении, можно суммировать следую-

щим образом:

1. При работе в барьерных областях зерен люминофоров под действием сильного электрического поля уменьшается концентрация донорных примесей. Донорами в цинксульфидных электролюминофорах являются примеси: хлор, бром, йод, а также междоузельные ионы меди. Поскольку ионный радиус примеси меди приблизительно в два раза меньше иона хлора, то уменьшение концентрации доноров в барьере в основном связано с ионами меди.

2. Уменьшение концентрации доноров изменяет электрические и геометрические свойства барьера: наблюдается расширение барьера и снижается напряженность электрического поля в нем.

3. Из-за уменьшения E снижается скорость ионизационных процессов (уменьшение M , N , I_0) в барьере, уменьшается яркость ЭЛ и изменяется ее зависимость от напряжения, частоты, температуры и времени, падают потребляемая активная мощность и светоотдача.

4. При уменьшении концентрации меди в барьере увеличивается квантовый выход излучательных рекомбинаций (по причине снижения степени концентрационного тушения) и скорость спада яркости ЭЛ со временем замедляется.

5. Уменьшение концентрации меди в барьере отражается на содержании ее в объеме и на поверхности, что приводит со временем к изменению профиля распределения меди по зерну и замедлению скорости спада яркости ЭЛ.

6. При старении изменяется состав второй фазы, ее оптические и электрические свойства.

7. Перераспределение меди при старении изменяет люминесцентные свойства объема и поверхности зерен: ФЛ, РЛ и РРЛ, спектры излучения и возбуждения, процессы температурного тушения и т.д.

8. На скорость протекания процессов старения оказывает влияние ЭЛ-излучение. В результате существования обратной оптической связи возможно замедление спада яркости ЭЛ.

Подобная схема процессов, происходящих в люминофорах при старении, приведена на рис. 14. Описанной схемой можно пользоваться для выбора путей улучшения технически важных параметров электролюминофоров.

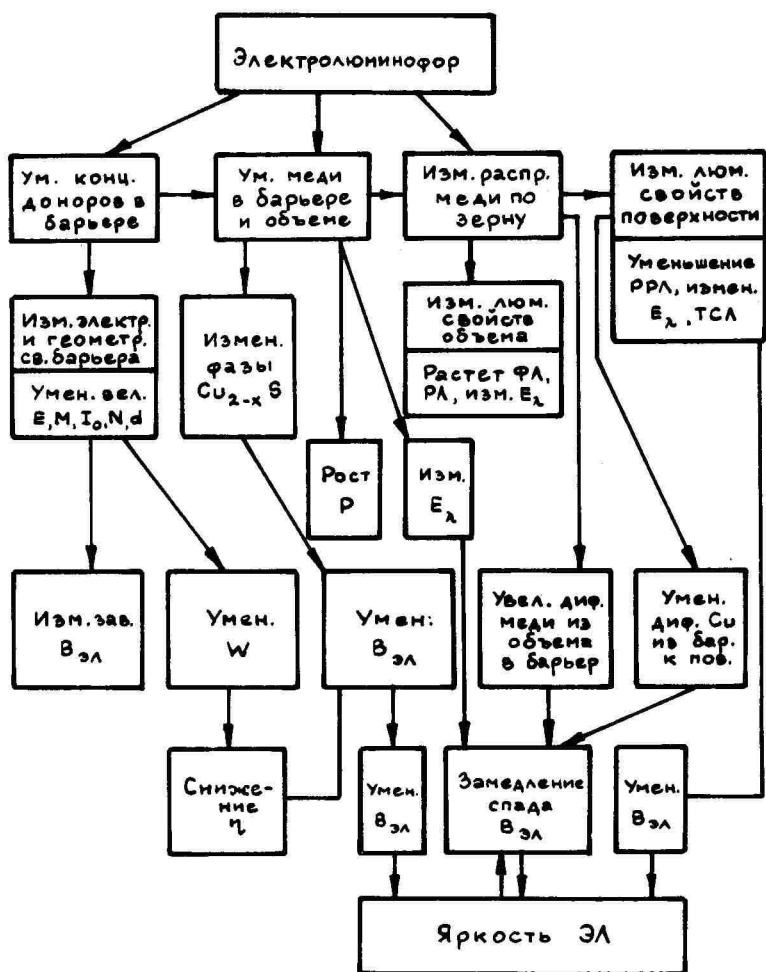


Рис. 14. Схема процессов, происходящих в электрוליуминофорах при старении.

Пути повышения стабильности электролюминофоров

Из анализа схемы процессов, наблюдающихся при старении (рис. 14) следует, что ухудшение параметров люминофоров определяется диффузионно-дрейфовыми процессами в 1. областях высокой концентрации электрического поля, 2. объеме и 3. на поверхности зерен. Производными этих процессов являются изменение оптических (яркости, спектров и т.п.) и электрических (напряженности, тока, мощности, коэффициента умножения носителей и т.д.) характеристик люминофоров.

На основании этого можно выделить главные направления повышения стабильности электролюминофоров и увеличения срока службы электролюминесцентных устройств: 1) замедление деградационных явлений а) в объеме, б) на поверхности люминофоров и 2) оптимизация параметров электролюминесцентной ячейки. Предполагаемые пути практической их реализации.

1. Покрытие зерен люминофоров защитными пленками неорганических или органических веществ.

2. Сохранение на поверхности люминофора монослоя второй фазы.

3. Подбор соединений меди, обладающих высокой растворимостью в сульфиде цинка. Это позволит получать люминофоры с высоким содержанием меди в люминесцирующей фазе и повышенной концентрацией второй фазы.

4. Использование вместо меди других активаторов, имеющих существенно меньшую ионную подвижность в сильных электрических полях и создающих центры свечения, способные возбуждаться ударно без потери электрона.

5. Создание в люминофорах в момент синтеза повышенной плотности дислокаций в приповерхностном слое зерен.

6. Разработка методов и аппаратного оформления технологии получения люминофоров в замкнутом объеме со строго контролируемыми и дозируемыми технологическими параметрами (время, температура, состав и давление газовой фазы и т.д.) для синтеза люминофоров со второй фазой, близкой к хальказину, и заданными свойствами.

7. Использование явления перемзлучения для разработки электролюминофоров, обладающих высокой спектральной стабильностью при эксплуатации.

8. Оптимизация параметров электролюминесцентных устройств а) рабочее напряжение и частота должны быть выбраны такими,

чтобы исключить нагрев люминесцентного слоя;

б) устройство должно быть хорошо загерметизировано для устранения попадания влаги к зернам люминофора;

в) применение напряжения специальной формы (пакеты синусоид, затухающие колебания и т.д.).

9. Восстановление свойств состаренных электролюминофоров в изделиях.

Применение совокупности этих и других мер поможет стабилизировать параметры электролюминофоров и полнее удовлетворить запросы различных отраслей промышленности.

Литература

1. Люминесцентные материалы и химические вещества. Каталог, ВНИИ Люминофоров. - Черкассы, 1974, 204.
2. Люминофоры. Каталог, ГИПХ, М., Химия, 1976, 32.
3. Люминофоры. Дополнение к каталогу, ГИПХ, М., Химия, 1977, 16.
4. Прикладная электролюминесценция. Под. ред. М.В. Фока. М., 1974, 414.
5. Б.А. Ковалев, В.П. Данилов, Н.А. Тенякова. Обзор. инф. Сер.: Люминофоры и особо чистые вещества. М., 1979, 32.
6. Б.А. Ковалев, А.Ф. Ведехин. Люминесцентные материалы и особо чистые вещества, вып. 3, Ставрополь, 1970, 126-127.
7. Б.А. Ковалев, Б.А. Колесниченко. Люминесцентные материалы и особо чистые вещества, вып. 10, Ставрополь, 1974, 66-73.
8. И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев. Вопросы физики электролюминесценции. Киев, 1975, 85-89.
9. И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, В.А. Селезнев. ЖПС, 27, 1977, 739-743.
10. И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, В.А. Селезнев. Технология, процессы, аппараты и качество промышленных люминофоров. Материалы Всес. совещания, Ставрополь, 1978, 73-76.
11. Б.А. Ковалев, В.И. Голодко. - Уч.зап. Тартуского ун-та, вып. 466, Тарту, 1978, 18-25.
12. И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, В.А. Селезнев. Вопросы физики электролюминесценции. Днепропетровск, ДПУ, 1979, 19-24.
13. И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, В.А. Селезнев. ЖПС, 32, 1980, 913-916.
14. Б.А. Ковалев. Методы получения люминофоров и сырья для

- них, вып. 19, Ставрополь, 1980, 43-47.
15. Б.А. Ковалев. УФЖ, 26, 1981, 688-689.
 16. Б.А. Ковалев. Светотехника, № 6, 1981, 4-5.
 17. И.К. Верещагин. Электrolуминесценция кристаллов. -М., 1974, 280.
 18. Физика и химия соединений A^2B^6 . М., 1970, 624.
 19. И.М. Вишенчук, Е.П. Соголовский, Б.И. Шведкий. Электроннолучевой осциллограф и его применение в измерительной технике. М., 1957, 86.
 20. А.М. Фомина. Химия и технология люминофоров. Л., 1968, 54-58.
 21. Ю.А. Загоруйко, Б.Л. Тиман. ФТП, 14, 1980, 2283-2285.
 22. О.Н. Казанкин, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина. Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 1957, 721-731.
 23. W.A. Thornton. J. Electrochem. Soc. 107, 1960, 895-907.
 24. К.Ю. Пийр, К.-С.К. Ребане, К.Ю. Рэало. Изв. ВУЗ, сер. Физика, № 3, 1967, 125-127.
 25. В.А. Кыласов, М.Т. Серобабин, С.В. Корнева. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 509, Тарту, 1979, 58-76.
 26. И.К. Верещагин, С.М. Кокин, В.Г. Колотилова, В.А. Селезнев. Изв. вузов, сер. Физика, № 11, 1980, 122-123.
 27. Б.А. Ковалев, В.И. Голодко. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 553, Тарту, 1980, 31-41.
 28. В.А. Кыласов, М.Т. Серобабин, И.М. Иванова. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 553, Тарту, 1980, 42-52.
 29. Б.А. Ковалев. Люминесцентные материалы и особо чистые вещества, Ставрополь, вып. 13, 1975, 49-55.
 30. Б.А. Ковалев. Тез. докл. на III Всес. симпозиуме по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Ставрополь, 1979, 41-42.
 31. Б.А. Ковалев. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 553, Тарту, 1980, 24-29.
 32. Методы анализа поверхности. М., 1979, 582.
 33. Ф.Ф. Волькенштейн, А.Н. Горбань, В.В. Соколов. Радиалорекомбинационная люминесценция полупроводников. М., 1976, 280.
 34. Б.А. Ковалев, Б.П. Дмитриев. Технология, процессы, аппараты и качество промышленных люминофоров, Ставрополь, 1978, 73-76.
 35. Б.А. Ковалев, Б.П. Дмитриев. ЖХС, 29, 1978, 705-709.
 36. Б.А. Ковалев, Б.П. Дмитриев, В.В. Меркулова. Вопросы физики электролюминесценции. Днепропетровск, ДГУ, 1979,

I52-I58.

37. Б.А. Ковалев, О.В. Цюрупа, В.И. Буков, В.В. Меркулова. Технологии производства и исследование люминофоров, вып. 20, Ставрополь, 1981, 84-87.
38. Б.А. Ковалев, В.В. Меркулова. Люминесцентные материалы и полупродукты для них, вып. 17, Ставрополь, 1978, 35-38.
39. С.И. Бредихин, С.З. Шмурак. ЖЭТФ, 73, 1977, 1460-1469.
40. В.В. Горбачев. Полупроводниковые соединения $A_2B^{I_6}$. М., 1980, 132.
41. N. Nakayama. J. Phys. Soc. Japan, 25, 1968, 290-291.
42. В.П. Васильченко, А.К. Каск. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 466, Тарту, 1978, 42-45.
43. Б.А. Ковалев, В.И. Голодко, Н.П. Белоцерковская, Б.А. Колесниченко. Люминесцентные материалы и особо чистые вещества, вып. 8, Ставрополь, 1973, 59-66.
44. Б.А. Ковалев. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 592, Тарту, 1981, 55-62.

DEGRADATION PHENOMENA
IN A.C. ELECTROLUMINOPHORS

B. Kovalyov

S u m m a r y

Variation with operational time of such characteristics of pre-breakdown electroluminescence as brightness (B), the total (I) and initial (I_0) currents, carrier multiplication coefficient (M) and external quantum efficiency are determined for electroluminescent condensers with powdered ZnS-electroluminophors under A.C. (Fig. 1) and D.C. (Fig. 2) excitation. The phase shift of mean brightness wave (φ), the yield of radiative recombination (P) and the dissipated power are calculated according to the theory presented in Ref. 17 and compared with the experimental results (Figs. 3, 4, Tab. 1). The spectral and temperature characteristics and their variation under various excitation conditions and during long-time operation are investigated.

The basic process leading to degradation is assumed to be the decrease of concentration of deep donor levels introduced preferably by copper ions into the barrier region of

ZnS-electroluminophors, activated by Cu. It is shown in detail how whole complex of observed degradation phenomena is reduced to that basic process. Some recommendations to improve the stability of electroluminophors are presented.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В АДДИТИВНО
ОКРАШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS

К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р. Отс

Методом ЭПР исследованы термостимулированные процессы переноса заряда в монокристаллах ZnS до и после аддитивного окрашивания. Установлено, что в окрашенных кристаллах типа $2 F^+$ -центр исчезает в интервале температур 100–250 К путем захвата электрона. Следовательно, при комнатной температуре до УФ – возбуждения на вакансии серы локализованы два электрона. Максимум ТСЛ при 220 К сопоставлен с результатами, полученными методом ЭПР. Установлено, что аддитивно окрашенные монокристаллы типа I и 2 различаются по своим люминесцентным свойствам.

Как известно [1], в спектрах оптического поглощения монокристаллов ZnS при аддитивном окрашивании появляется ряд дополнительных полос ($\lambda_m = 360, 430$ и 540 нм), свидетельствующих о возникновении центров окраски. Доминирующим парамагнитным центром в окрашенных кристаллах является F^+ -центр, представляющий собой анионную вакансию, на которой локализован один электрон. Соответствующий спектр ЭПР характеризуется g – фактором $2,0034 \pm 0,0005$. Компоненты постоянной суперсверхтонкой структуры (ССТС) от ядер Zn^{67} ($I = 5/2, 4,11\%$) имеют значения [2]

$$\begin{aligned} A_{||} &= (28,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ A_{\perp} &= (23,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Общепринято, что концентрация F^+ -центров увеличивается вследствие облучения кристаллов в полосе $\lambda_m = 360$ нм и уменьшается под действием видимого света $\lambda_m = 430$ и 540 нм. Однако нет единого мнения о том, каков механизм этих процессов. Вопрос о непарамагнитном состоянии вакансии серы, как правило, вообще не ставится. Если интенсивность спектра ЭПР F^+ -центра изменится под действием света из какой-нибудь характерной для окрашенного кристалла полосы поглощения, то это

полоса не должна обязательно принадлежать F^+ -центру. Она может быть связана и с центром компенсирующим заряд F^+ -центра. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что очень трудно достичь окончательного насыщения F^+ -центра, т.е. перевести все вакансии серы в однозарядовое состояние. Концентрация F^+ -центра ограничена не количеством вакансии серы, а концентрацией компенсаторов заряда F^+ -центра. Отсюда вытекает, что для выяснения свойств F^+ -центра необходимо исследовать термическую и оптическую стабильность возможных компенсаторных центров. Очень важно определить, в каком зарядовом состоянии находится вакансии серы перед созданием F^+ -центра.

Ранее установлено [3], что в аддитивно окрашенных монокристаллах ZnS компенсация заряда F^+ -центра может реализовываться различными способами. Об этом свидетельствует существование двух типов окрашенных монокристаллов ZnS . В кристаллах типа I F^+ -центры, созданные УФ-светом $\lambda = 365$ нм при 77 К, стабильны до 300 К. F^+ -центры возникают под действием УФ-возбуждения даже при комнатной температуре. В качестве парамагнитных примесей кристаллы содержат Mn^{2+} - и Fe^{3+} -центры. В кристаллах типа 2 генерировать F^+ -центры при комнатной температуре невозможно. В интервале температур 100–180 К происходит релаксация созданных при 77 К F^+ -центров. Кроме Mn^{2+} - и Fe^{3+} -центров в этих кристаллах обнаружены Cu^+ - и A -центры.

Эти результаты работы [3] нашли полное подтверждение в наших экспериментах. Нами подробнее исследованы термостимулированные процессы переноса заряда, проходящие при релаксации F^+ -центров. Для этого нами были зарегистрированы кривые неизотермической релаксации ЭПР изучаемых центров до и после окрашивания. Объектами исследования служили кубические монокристаллы ZnS , выращенные из расплава под давлением. Кристаллы окрашивались путем нагрева в парах цинка при температурах 1150–1180° С в течение 40 мин. Перед измерениями кристаллы были возбуждены при 30 К УФ-светом $\lambda = 360$ нм, который выделялся из спектра ксеноновой лампы монохроматором и фильтром УФС-2. Неизотермическая релаксация ЭПР осуществлялась по методике, описанной в [4], спектры ЭПР были записаны при 30 К. Был применен спектрометр ЭПР трехсантиметрового диапазона с частотой модуляции 100 кГц. В установке применялся криостат ESR-9, позволяющий получать температуры от 4 до 300 К.

Для того, чтобы иметь наибольшее количество реперных центров, для изучения влияния аддитивного окрашивания были выбраны монокристаллы типа 2, содержащие Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{+} -и А-центры. Так как определение знака процесса переноса заряда требует точной идентификации реперных центров, то в настоящей работе этому уделяется значительное внимание. При температуре 30 К определены параметры спин-гамильтониана

$$\begin{aligned} g &= 1,9995 \pm 0,0003, \\ A &= (13,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ \alpha &= (3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ для } Cu^{+} \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} g &= 2,0196 \pm 0,0003, \\ A &= (7,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \\ \alpha &= (129 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ для } Fe^{3+}. \end{aligned}$$

Эти значения соответствуют результатам предыдущих работ [5, 6]. В исследуемых кристаллах обнаружены А-центры (катионная вакансия с примесью III или VII группы). Угловая зависимость g -фактора этих центров совпадает с зависимостью, полученной для А-центров алюминия в работе [7]. Значения компонентов g -фактора при 30 К нами получены следующие:

$$\begin{aligned} g_1 &= 2,0029 \pm 0,0003, \\ g_2 &= 2,0514 \pm 0,0003, \\ g_3 &= 2,0561 \pm 0,0003. \end{aligned}$$

В исследуемых кристаллах дополнительно обнаружены центры, спектр ЭПР которых состоит из двух широких линий. Для регистрации этих линий оптимальной является температура 20 К. При 77 К они расширяются и спектр становится не регистрируемым. Спектр ЭПР характеризуется тремя экспериментальными значениями g -фактора 2,2613, 2,2488 и 2,2451. Интересно отметить, что интенсивность спектра ЭПР этого центра во много раз превышает интенсивности спектров примесных Mn^{2+} , Cu^{+} -и Fe^{3+} -центров. Угловая зависимость g -фактора, представленная на рис. 1, свидетельствует о наличии дефектов упаковки в исследуемых кристаллах. Это так называемое возникновение областей-близнецов состоит в том, что одна область кристалла повернута относительно другой на 180° вокруг оси $[III]_{\text{к}}$, соответствующей направлению роста кристалла [6]. Линии 1 и 2 на рис. 1 обусловлены центрами в двух различных областях кристалла, которые в среднем распределены равномерно. Нетрудно понять, что в таком случае обе линии должны совпадать при $B \parallel [111]_{\text{к}}$ и $B \perp [111]_{\text{к}}$, что и наблюдается в действительности.

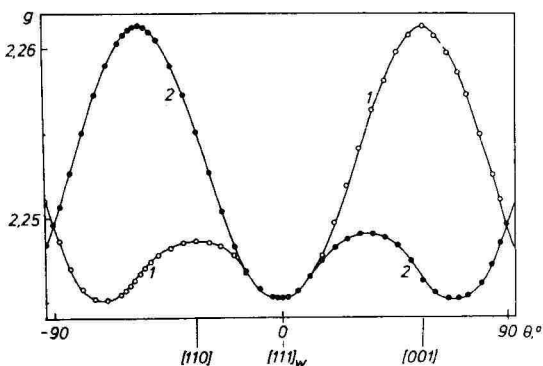
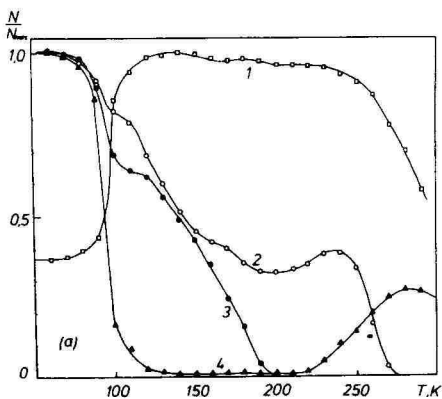


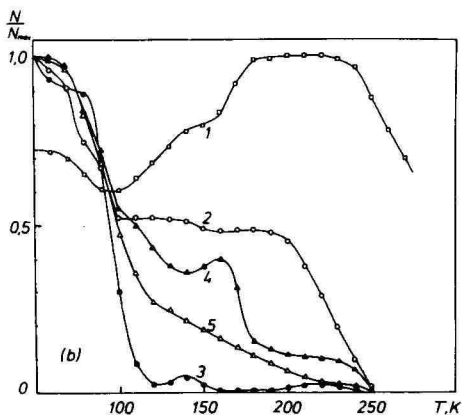
Рис. 1. Угловые зависимости g -факторов линий ЭПР предполагаемых Fe^{2+} -центров. Магнитное поле находится в плоскости (110) , θ - угол между магнитным полем и осью $[111]_w$ кристалла. Линии 1 и 2 обусловлены центрами в двух различных политапах кристалла.

По мнению авторов работы [8], этот спектр обусловлен Fe^{+} -центром, который образуется при захвате электрона ионом Fe^{2+} . Наши результаты вынуждают сомневаться в этом. Спектр ЭПР $\text{Fe}^{+} (d^7)$ должен содержать три линии ТС, но нам не удалось обнаружить остальных двух линий. Ширина линий слишком велика для регистрации возможной ТС от ядер изотопа Fe^{57} ($I=1/2$; 2,2%). Труднее всего объяснить уменьшение концентрации Fe^{+} -центров в электронном процессе переноса заряда при 100 К, когда Fe^{3+} -центры переходят в состояние Fe^{2+} (рис. 2). При захвате электрона Fe^{+} -центром должен возникнуть Fe^0 -центр который вряд ли является стабильным при комнатной температуре. Для окончательного установления природы этого предполагаемого Fe^{+} -центра нужны дополнительные исследования. Можно лишь отметить, что по спектру ЭПР этого центра удобно судить о наличии дефектов упаковки, так как в случае отсутствия их наблюдается только одна линия.

Методом неизотермической релаксации ЭПР в исходных кристаллах установлено уменьшение концентрации дырочных А-и Fe^{3+} -центров при 100 К (рис. 2). При этой же температуре происходит увеличение концентрации электронных Cu^{+} -центров. Эти явления объясняются освобождением электронов из ловушек, которые не регистрируются методом ЭПР. В области температур 240-



а



б

Рис. 2. Кривые неизотермической релаксации ЭПР Cu^{2+} -(1), A^{2+} -(2), Fe^{3+} -(4), F^{2+} -(5) и предполагаемых Fe^{2+} -центров (3) в исследуемых кристаллах до (а) и после (б) аддитивного окрашивания. Температура регистрации спектра 30 К.

270 К вероятнее всего происходит делокализация дырок с A^{2+} -центров. Часть из них захватывается на Fe^{2+} -центрах, в результате чего концентрация Fe^{3+} -центров повышается. Рекомбинация свободных дырок на Cu^{2+} -центрах понижает концентрацию Cu^{2+} . Все

эти явления в неокрашенных кристаллах описаны ранее [4].

В результате аддитивного окрашивания образуется F^+ -центр с параметрами спектра ЭПР $g = 2,0029 \pm 0,0003$,

$$A_{||} = (24,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ и}$$

$$A_{\perp} = (21,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ при } 15 \text{ К.}$$

На кривых релаксации происходят существенные изменения. Освобождающиеся при 100 К электроны захватываются на F^+ -центрах, которые переходят в состояние с двумя электронами (F -центр). Таким образом уменьшается вероятность захвата электронов на Sr^{2+} и Fe^{2+} -центрах. Дырочный процесс переноса заряда при 240–270 К в окрашенных кристаллах не осуществляется. При 220 К все исследуемые центры переходят в непарамагнитное состояние, в котором они находились до УФ-возбуждения.

С целью уточнения полученных результатов мы исследовали фотолюминесценцию (ФЛ) и термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) тех же самых кристаллов. Для этого был применен спектрофотометр Хитачи 650–60. В спектре ФЛ исходных кристаллов доминирует полоса самоактивированной (СА) люминесценции ($\lambda_m = 470 \text{ нм}$ при 300 К). После окрашивания регистрируется, кроме СА-полосы, еще интенсивная зеленая полоса с $\lambda_m = 530 \text{ нм}$ при 300 К и $\lambda_m = 515 \text{ нм}$ при 77 К.

В окрашенных кристаллах при 220 К регистрируется ТСЛ, в спектре которой доминирует зеленая полоса $\lambda_m = 530 \text{ нм}$. Электроны, которые освобождаются из ловушек при этой температуре, частично рекомбинируют с дырками на центрах зеленого свечения. Остальная часть из них рекомбинирует на дырочных парамагнитных центрах, концентрация которых при этом уменьшается (рис. 2 б).

Нами дополнительно установлено, что окрашенные монокристаллы типа I и 2 имеют различные люминесцентные свойства. Если в спектрах ФЛ кристаллов типа 2 доминирует интенсивная зеленая полоса $\lambda_m = 530 \text{ нм}$, то в кристаллах типа I она не регистрируется. То же самое можно сказать для ТСЛ с максимумом при 220 К.

Наконец нам хочется подчеркнуть основной результат настоящей работы – уменьшение концентрации F^+ -центра в электронном процессе переноса заряда. Из этого следует, что в аддитивно окрашенных монокристаллах типа 2 исходным состоянием для F^+ -центра до облучения УФ светом является вакансия серы с двумя электронами.

Литература

1. K. Leutwein, A. Räuber, J. Schneider. Solid State Comm., 5, 1967, 783.
2. J. Schneider, A. Räuber. Solid State Comm., 5, 1967, 779.
3. K.P. Lott. Phys. stat.sol. (a) 2, 1972, 43.
4. А.Э.-Р. Отс. Исследование F -центров в сульфиде цинка методом ЭПР. Автореф. канд. дисс. Тарту, 1971.
5. R.S. Title. Phys. Rev., 131, 1963, 623.
6. A. Räuber, J. Schneider. Z. Naturforsch., 17a, 1962, 266.
7. A. Räuber, J. Schneider. Phys. Letters, 3, 1963, 230.
8. W.C. Holton, J. Schneider, T.L. Estle. Phys. Rev., 133, 1964, 1638.

CHARGE-TRANSFER PROCESSES IN ADDITIVELY COLOURED ZnS SINGLE CRYSTALS

K. Tarkpea, A. Ots

S u m m a r y

Thermally stimulated charge-transfer processes in ZnS single crystals have been studied by ESR before and after additive colouration. It has been established that in the crystals type 2 F^+ -centre disappears in the temperature range 100-250 K caused by trapping of one more electron. Due to this we suppose that at room temperature before uv-excitation 2 electrons are located on sulfur vacancy. TSL peak received at 220 K has been linked with the results got by ESR. It has been established that the additively coloured single crystals type 1 and 2 have different luminescent properties.

ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ А-ЦЕНТРОВ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

А.Э.-Р. Отс

Исследованы спектры возбуждения люминесценции А-центров в монокристаллах и пленках ZnS при температурах 292 и 77 К. В пленках люминесценция возбуждается в спектральной области, где реализуются междузонные и экситонные переходы. В монокристаллах возбуждение люминесценции определяется дефектами, создающими мелкие акцепторные или донорные уровни.

Возбуждение рекомбинационной люминесценции в сульфиде цинка светом $h\nu \approx E_g$ ($h\nu$ — энергия кванта света, E_g — ширина запрещенной зоны) является сложным процессом, зависящим от многих факторов. При указанных энергиях кванта под действием света в ZnS создаются электроны и дырки, свободные и связанные экситоны [1], поляроны [2]. Выход люминесценции определяется также миграцией элементарных возбуждений в кристалле и передачей энергии центрам свечения. Оптическое возбуждение люминесценции в разных образцах ZnS усложняется еще тем, что структура и параметры зон гексагонального и кубического сульфида цинка различны, а кроме основных модификаций, наблюдаются разные политипы. Все это привело к тому, что детальные механизмы оптического возбуждения рекомбинационной люминесценции ZnS еще окончательно не выяснены.

Как известно, рекомбинационная люминесценция А-центров в ZnS возбуждается при переходах зона-зона, создающих в кристалле свободные электроны и дырки. Показано также [3], что люминесценция А-центров возбуждается при экситонных переходах.

В нашей работе спектры возбуждения люминесценции А-центров были исследованы в разных образцах, содержащих алюминий. Объектами исследования, во-первых, служили неактивированные кубические монокристаллы ZnS, выращенные из расплава под давлением. В этих кристаллах методом ЭПР было установлено наличие А-центров на базе Al с концентрацией приблизительно $10^{10} + 10^{11}$ мм⁻³. Люминесцентное свечение этих кристаллов имеет

максимум при 470 нм ($T = 300$ К). Во-вторых, объектами исследования служили также описанные выше монокристаллы, активированные дополнительно с одной стороны кристалла диффузией напыленного алюминия при температуре 500°C в течение 10 мин. Спектры возбуждения люминесценции исследовались еще в поликристаллических пленках сульфида цинка, нанесенных на подложку из кварца методом близкого переноса [4]. Пленка ZnS толщиной ~ 1 мкм активировалась поверхностно диффузией алюминия при температуре 500°C в течение 5 мин. Используемый режим диффузии обеспечивает активирование образца только в очень тонком поверхностном слое, поэтому выход люминесценции и характер возбуждения для активированной и неактивированной поверхностей образца существенно различны.

Спектры возбуждения были зарегистрированы флуоресцентным спектрофотометром Хитачи 650-60 при длине волны люминесценции $\lambda = 470$ нм. Источником возбуждающего света являлась ксеноновая лампа мощностью 150 Вт. Коррекция спектров осуществлялась автоматически при помощи родамина Б, квантовый выход люминесценции ($\lambda_m = 640$ нм) которого равен единице в интервале длин волн 200-600 нм. Схемы измерения спектров возбуждения показаны на рис. 1. Образцы измерялись двумя способами: воз-

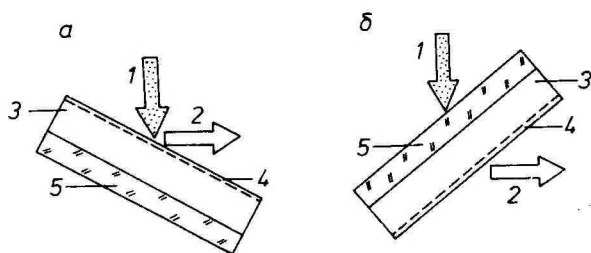


Рис. 1. Схемы измерения спектров возбуждения: а - активированной, б - неактивированной поверхности образца. 1 - возбуждаемый свет, 2 - люминесцентное свечение, 3 - образец, 4 - активированная поверхность образца, 5 - подложка из кварца.

буждение активированной (рис. 1а) и неактивированной поверхности (рис. 1б). В неактивированных образцах способы а и б дали одинаковые спектры возбуждения люминесценции.

Спектры возбуждения пленок сульфида цинка, измеренные

по схеме 1а показаны на рис. 2 ($T = 292$ К) и рис. 3 (77 К).

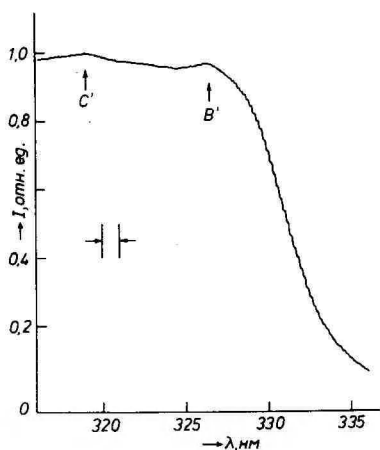


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции активированной поверхности гексагональной пленки ZnS . $T = 292$ К.

Максимумы B' , C' и A , B , C совпадают с экситонными максимумами, обнаруженными в спектрах поглощения гексагонального ZnS (табл. I). Три экситонных максимума связаны с переходом электрона из валентной зоны, расщепленной из-за спинорбитального и кристаллического взаимодействий на три подзоны, на уровень экситона $n = 1$. В таблице представлены также данные, полученные для свободных экситонов в гексагональном ZnS по спектрам отражения [5]. Как видно, в наших спектрах экситонные максимумы смещены в длинноволновую область спектра на $\sim 0,03$ эВ. В работах [6-7] установлено, что положение экситонных максимумов зависит от процента гексагональности образцов. О наличии двух фаз и исследуемых пленках свидетельствует еще слабый максимум D (327 нм, рис. 3), который совпадает с экситонным максимумом A_I в кубических образцах ZnS (рис. 5).

Энергия связи экситона $E_{св}$ гексагонального ZnS равняется $0,040$ эВ [5], следовательно, междзональные переходы при 77 К реализуются при энергиях кванта $h\nu \geq E_A + E_{св} = 3,89$ эВ ($\lambda \leq 318$ нм). E_A — энергия кванта для экситонной линии A (рис. 3). При 292 К междзональные переходы в гексагональном ZnS реализуются в области спектра $h\nu \geq 3,82$ эВ ($\lambda \leq 325$ нм). Коэффициент температурного смещения экситонных полос в наших

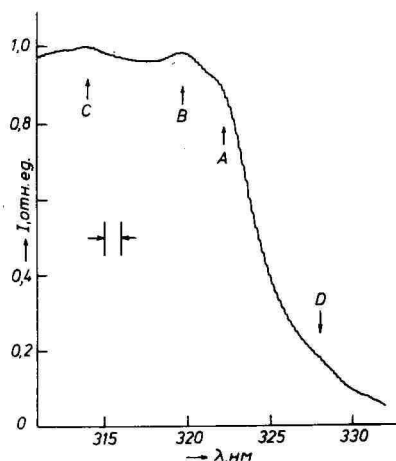


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции гексагональной пленки ZnS. $T = 77$ K.

Таблица I

Максимумы в спектрах поглощения, отражения и возбуждения люминесценции гексагональных образцов ZnS

Метод исследования	Температура, T	Положение максимумов, нм		
Возбуждение люминесценции	292		326(В)	319(С)
Поглощение [8]	293		327	319
Возбуждение люминесценции	77	322(А)	320(В)	314(С)
Поглощение [8]	77	322	319	313
Отражение и др. методы [5]	77-80	320,2-320,7	318,2-318,4	311,0-311,2

спектрах имеет значение $(-3,5 \cdot 10^{-4})$ эВ/К.

При возбуждении неактивированной поверхности пленки, согласно схеме 1б, интенсивность люминесценции уменьшается в 30-50 раз. Кривая 1 на рис. 4 есть длинноволновый "хвост" спектра возбуждения, представленного на рис. 2. Кривая 2 -

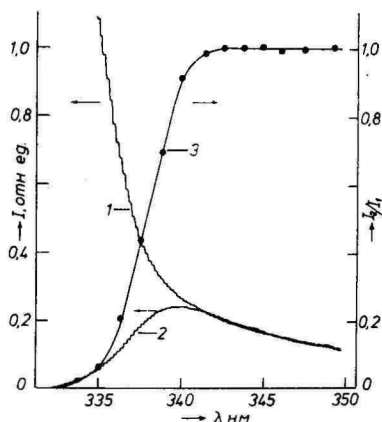


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции гексагональной пленки ZnS при возбуждении: 1 - активированной поверхности, 2 - неактивированной поверхности, 3 - спектральная зависимость отношения интенсивности этих спектров. $T = 300$ K.

спектр возбуждения люминесценции для неактивированной поверхности пленки. Нормированное отношение интенсивностей этих спектров показывает, что при длинах волн $\lambda \leq 334$ нм выход люминесценции падает до нуля.

Экситонные максимумы особенно четко проявляются при возбуждении активированной поверхности монокристаллов ZnS (рис. 5, кривая 2). В кубическом ZnS валентная зона из-за спинорбитального взаимодействия расщепляется на две подзоны. Переходы электрона из этих подзон на экситонный уровень $n = I$ обуславливают два экситонных максимума. Данные об этих максимумах представлены в табл. 2. При $T = 293$ K обнаружен экситонный максимум A_1 при длине волны 333,6 нм [5]. Учитывая, что энергия связи экситона кубического ZnS равна 0,031 эВ [5], междузонные переходы в кубическом ZnS должны реализоваться при $h\nu \geq 3,83$ эВ ($\lambda \leq 324$ нм, $T = 77$ K) и $h\nu \geq 3,75$ эВ ($\lambda \leq 331$ нм, $T = 293$ K).

Люминесценция А-центров неактивированных монокристаллов в основном возбуждается в диапазоне длин волн, выходящем из области междузонных и экситонных переходов (рис. 5 и 6). В спектре возбуждения монокристаллов ZnS имеются два максимума, данные о которых представлены в табл. 3.

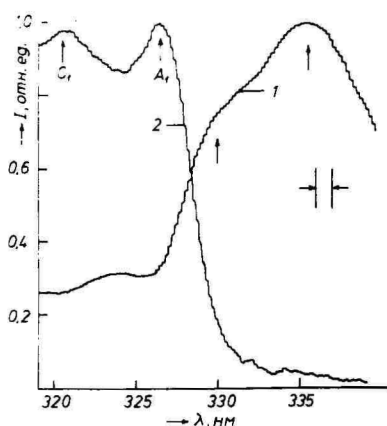


Рис. 5. Нормированные спектры возбуждения люминесценции в монокристаллах ZnS при 77 К, 1 - неактивированный монокристалл, 2 - активированный монокристалл.

Таблица 2

Экситонные максимумы кубических образцов ZnS при $T = 77$ К.

Метод исследования	Положение максимумов, нм	
Возбуждение люминесценции	326,5 (A_I)	320,5 (C_I)
Возбуждение люминесценции [3]	326,6 - 326,7	320,6 - 321,0
Другие методы [5]	325,8 - 327,2	320,0 - 321,7

В работе [2] рассматриваемые максимумы приписывают экситонным переходам с поглощением фононов. Действительно, энергия продольного оптического фонона в ZnS при $\vec{k} = 0$ составляет $\hbar\omega = 0,043$ эВ. При поглощении одного или двух фононов экситонные переходы смещаются соответственно на 0,043 и 0,086 эВ в длинноволновую область спектра. Эти значения смещений приблизительно равны интервалам между исследуемыми максимумами и экситонной линией A_I . Однако против такой модели говорят следующие факты. Во-первых, относительные интенсивности этих максимумов сильно варьируются при переходе от образца к

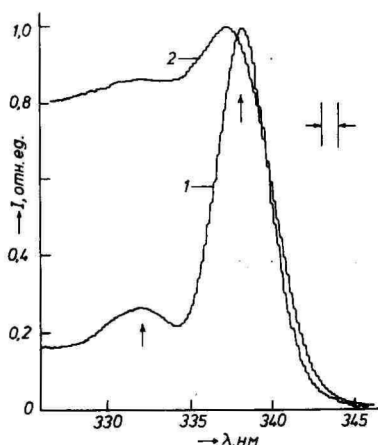


Рис. 6. Нормированные спектры возбуждения люминесценции в монокристаллах ZnS при 292 К. 1 - неактивированный монокристалл, 2 - активированный монокристалл.

Таблица 3

Данные о максимумах в спектрах возбуждения люминесценции неактивированных монокристаллов ZnS .

Температура, К	Положение максимума		Кубический ZnS $E_z - E_m$, эВ	Гексагон. $E_z - E_m$, эВ
	λ_m нм	E_m , эВ		
292	338	3,67	$0,08 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,02$
292	332	3,74		
77	335	3,70	$0,13 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$
77	330	3,76		

E_z - минимальная энергия кванта перехода зона-зона.

образцу. Во-вторых, при $T = 77$ К происходит термическая релаксация этих максимумов и изменение их интенсивности под действием возбуждающего света. Это показано на рис. 7. Спектры 1 - 5 здесь получены следующим образом. После регистрации спектра 1 на рис. 5 образец хранился в темноте при 77 К в течение

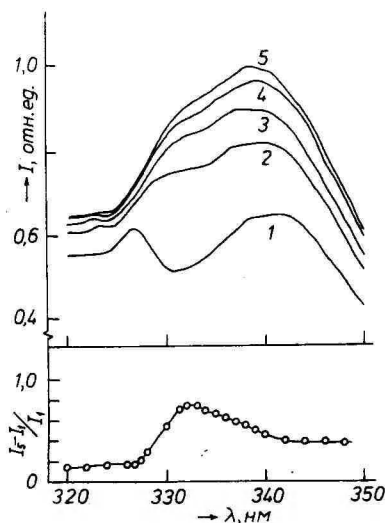


Рис. 7. Повторная запись спектра возбуждения неактивированного монокристалла ZnS при 77 К (кривые 1-5). Относительное изменение интенсивностей люминесценции для спектров 1 и 5 (нижняя кривая).

30 мин., после этого был записан спектр 1 на рис. 7. Кривые 2 - 5 на этом же рисунке - повторные записи спектра возбуждения с периодом 15 сек. Нижняя кривая на рис. 7 показывает, что более интенсивная релаксация имеет место для максимума при 330 нм.

Проще всего связать указанные максимумы в спектре возбуждения люминесценции неактивированных монокристаллов ZnS с локальными уровнями в запрещенной зоне. В работе [9] исследованием ультрафиолетовой люминесценции ZnS при электронном и оптическом возбуждениях показано, что неактивированный ZnS имеет большое число нарушений решетки, создающих уровни локализации зарядов глубиной от 0,06 до 1,2 эВ. Установлено также, что при 77 К существенную роль в краевой люминесценции играет акцепторный уровень с глубиной $0,12 \pm 0,02$ эВ. Из данных в табл. 3 видно, что исследуемые максимумы при 77 К смещены от переходов зона-зона на равное расстояние $E_3 - E_m = 0,13 \pm 0,02$ эВ, если учесть, что максимум при 335 нм связан с кубическим ZnS , а максимум при 330 нм - с гексагональным ZnS . Одинаковое значение $E_3 - E_m = 0,08 \pm 0,02$ эВ по-

лучается для кубического и гексагонального ZnS и при 292 К.

В итоге отметим следующее. Оптическое возбуждение рекомбинационной люминесценции сульфида цинка сильно зависит от характера образца. Для активированных тонких пленок наибольший выход и к.п.д. люминесценции получается при экситонных переходах. Это относится и к возбуждению активированных монокристаллов ZnS в тонком поверхностном слое кристалла. Объемное возбуждение монокристаллов ZnS , особенно при малых концентрациях центров свечения, обеспечивается только дефектами, создающими локальные уровни в запрещенной зоне.

Литература

1. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$, М., 1970.
2. Y. Uehara. J. Chem. Phys., 51, 1969, 4385.
3. H. Kawai, T. Hoshina. Solid State Comm., 22, 1977, 391.
4. Р. Бьюб, В. Васильченко, А. Фаренбрук. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, 44.
5. В.В. Соболев. Зоны и экситоны соединений группы $A^{II}B^{VI}$, Кишинев, 1980, 35.
6. Н.К. Морозова, Л.В. Гамосов, Е.Е. Лакин. Опт. и спектр., 37, 1974, III6.
7. К.В. Шалимова и др. Проблемы физики соединений $A^{II}B^{VI}$, т. I, Вильнюс, 1972, 341.
8. Е.Ф. Гросс, Л.Г. Суслина. Опт. и спектр., 6, 1959, II5.
9. Б.В. Воронов. Труды ФИАН, 68, 1973, 3.

EXCITATION OF LUMINESCENCE OF A-CENTERS IN ZINC SULPHIDE

A. Ots

S u m m a r y

The excitation spectra of ZnS monocrystals and thin films in the UV region of spectrum were measured at 77 and 292 K. Exciton bands with peaks at 322, 320 and 314 nm for hexagonal samples and exciton bands with peaks at 326,5 and 320,5 nm for cubic samples were observed. The excitation of luminescence in monocrystals is produced by donor or acceptor defects with energy $0,13 \pm 0,02$ eV at 77 K.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ
ZnS ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ ФОТО- И ЭЛЕКТРОВОЗБУЖДЕНИЯ

Л.А. Лембра, Л.И. Селлиов

Исследована фотоэлектrolюминесценция электролюминофора $ZnS-Cu, Al, NaCl$. Установлено, что при различных соотношениях между интенсивностями фото- и электровозбуждения максимум спектра фотоэлектrolюминесценции смещается в длинноволновую область с увеличением вклада фотовозбуждения. При разложении неэлементарного спектра фотоэлектrolюминесценции методом Аленцева-Фока получены три доминирующие подполосы, соотношение интенсивностей которых отличается от соотношения интенсивностей в соответствующих спектрах при электро- и фотовозбуждении в отдельности.

Как известно, спектры излучения цинксulfидных люминофоров неэлементарны, так как их положение и форма зависят от условий возбуждения. Использование различных способов возбуждения данных объектов может дать дополнительную информацию о характере спектров излучения. Одним из таких способов является исследование спектров излучения ZnS -электролюминофоров при совместном воздействии фото- и электровозбуждения (см., напр., [1, 2]).

Если воздействовать на фосфор одновременно ультрафиолетовым излучением и электрическим полем, то возникает излучение, которое обладает специфическими, пока еще мало исследованными свойствами. В таком случае обыкновенно интенсивность излучения не равняется сумме интенсивностей излучений, которые возникают при воздействии ультрафиолетового излучения и электрического поля в отдельности, а в зависимости от состава исследуемых объектов и условий проведения эксперимента яркость фотоэлектrolюминесценции (ФЭЛ) может быть как больше, так и меньше суммы яркостей электролюминесценции (ЭЛ) и фотолюминесценции (ФЛ). Дополнительное излучение при ФЭЛ можно характеризовать величиной ΔB .

$$\Delta B = B_{\Phi\text{ЭЛ}} - (B_{\text{ЭЛ}} + B_{\Phi\text{Л}}),$$

где $\Delta B_{\text{ЭЛ}}$ — яркость ЭЛ,
 $\Delta B_{\Phi\text{Л}}$ — яркость ФЛ,
 $\Delta B_{\Phi\text{ЭЛ}}$ — яркость ФЭЛ.

Этой формулой можно пользоваться при любом соотношении между ЭЛ и ФЛ, учитывая то, что дополнительное излучение, являясь результатом совместного воздействия двух видов возбуждения, характеризует изменение одного под влиянием другого. На величину дополнительного излучения может оказывать влияние как увеличение или ослабление ЭЛ под влиянием ультрафиолетового излучения, так и тушение ФЛ под влиянием электрического поля.

Как показано в работе [1], простейшим является случай, когда в фосфоре доминируют центры свечения одного типа. Так, исследуя свойства люминофора ЭЛ-580, автор установил, что спектры ФЛ, ЭЛ и ΔB практически совпадали при всех использованных частотах электрического поля. При данных условиях опыта яркость ФЭЛ при всех частотах была меньше, чем сумма интенсивностей ЭЛ и ФЛ, что, по мнению автора, было обусловлено тушением ФЛ под влиянием электрического поля.

Если же в люминофоре содержится в сравнимом количестве по меньшей мере два типа центров, то спектры ЭЛ и ФЛ и ΔB могут значительно отличаться, причем эти различия зависят от частоты возбуждения ЭЛ. В работе [1] отмечено, что максимум спектра ΔB смещается в ту же сторону, что и максимум спектра ЭЛ.

Нашими объектами исследования были порошковые электролюминесцентные конденсаторы (ЭЛК), изготовленные на основе электролюминофоров ZnS-Cu , Al , NaCl с зеленым и сине-зеленым свечением.

Электролюминофоры синтезировались из ZnS безгазовым способом в замкнутом объеме. Для электровозбуждения использовался переменное напряжение от генератора звуковой частоты, для фотовозбуждения — линию 365 нм ртутной лампы ДРШ-500. Для регистрации спектров использовали аппаратуру, сконструированную на базе монохроматора СРМ-2. Излучение регистрировали при помощи фотозлектронного умножителя ФЭУ-38. Спектры излучения исправлены на дисперсию монохроматора и спектральную чувствительность фотумножителя. Разложение спектров на подполосы проведено методом Аленцева-Фока. Для расчетов была составлена программа, вычисления проведены на ЭВМ 15 ВСМ-5.

На рис. 1 приведены спектры свечения ЭЛК при частоте воз-

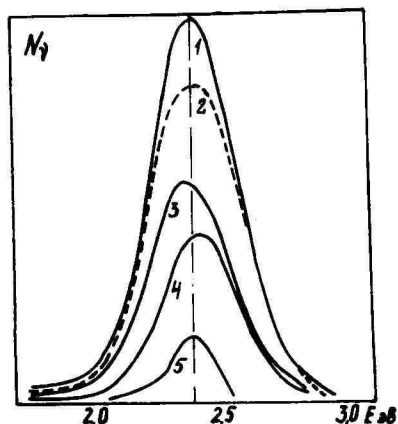


Рис. 1. Спектры излучения ЭЛК: 1 - ФЛ + ЭЛ; 2 - ФЭЛ; 3 - ФЛ; 4 - ЭЛ; 5 - ФЭЛ - (ФЛ + ЭЛ).

буждения 5 кГц. Три средних спектра (ФЛ, ЭЛ и ФЭЛ) получены экспериментально, а два крайних (ФЛ+ЭЛ и ФЭЛ-(ФЛ+ЭЛ)) получены из предыдущих путем складывания и вычитания. Представлены абсолютные величины интенсивности в спектре ΔB , на самом деле ΔB в наших опытах была отрицательной. Как видно, спектры сдвинуты друг относительно друга, максимумы спектров ФЛ и ЭЛ не совпадают и максимум спектра ФЭЛ находится между этими двумя максимумами также, как и максимум спектра ФЛ + ЭЛ и максимум спектра ΔB .

Указанные закономерности являлись общими для всех исследованных нами объектов при всех использованных частотах возбуждения. Максимум спектра ФЭЛ при каждой определенной частоте электровозбуждения находится между максимумами спектров ФЛ и ЭЛ. При увеличении частоты максимум спектра ФЭЛ сдвигается в коротковолновую сторону (различия между максимумами спектров ФЭЛ и ФЛ + ЭЛ небольшие). В ту же сторону сдвигается и максимум спектра дополнительного излучения.

В работе [1] использовался только случай одного определенного соотношения между ФЛ и ЭЛ ($I_{ЭЛ} = 2 I_{ФЛ}$). Мы выбрали три серии спектров, где отношение $I_{ФЛ}/I_{ЭЛ}$ составляло 1:1; 5; 1:0,66 и 1:0,33, то есть наблюдалось как доминирование спектра ЭЛ, так и доминирование спектра ФЛ. При увеличении доли ФЛ в спектре ФЭЛ максимум последнего сдвигался в длинноволновую сторону

ну, т.е. в сторону максимума спектра ФЛ. Это правило соблюдалось во всем интервале электровозбуждения (0,5–10 кГц). Наибольшее различие между максимумами получено при частоте 10 кГц.

Нами предпринята попытка разложения спектра ФЭЛ на подполосы методом Аленцева-Фока [3]. Для этого выбрали три спектра: ФЛ, ЭЛ и ФЭЛ, последние два при частоте возбуждения 10 кГц [4]. Результаты приведены на рис. 2. Исходные спектры

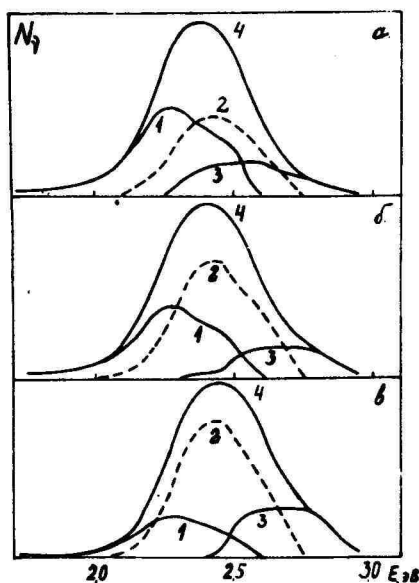


Рис. 2. Спектры излучения ЭЛК. 1–3 подполосы, полученные разложением. Исходные спектры: 4а – ФЛ; 4б – ФЭЛ; 4в – ЭЛ.

обозначены цифрой 4 (а, б, в). Как видно, данный набор спектров описывается довольно полно тремя доминирующими подполосами 1–3, что имело место и в случае применения различных частот возбуждающего поля [5]. Максимумы (определенные по полуширине) этих подполос находятся при 2,30; 2,45 и 2,68 эВ соответственно. Как известно, разложение спектров методом Аленцева-Фока не удастся, если подполосы изменяются более-менее одинаково, или если их смещения друг относительно друга малы.

Как видно, у различных спектров происходит перераспределение интенсивностей в основном между подполосами I и 2. Интенсивность подполосы 3 во всех трех случаях почти одинакова, то есть не так чувствительна к вариации способа возбуждения. При этом интересно, что форма подполосы 3в спектра ФЛ отличается от формы соответствующей подполосы в спектрах ЭЛ и ФЭЛ.

Не исключено, однако, что выделенные довольно широкие подполосы могут в свою очередь еще разделиться на индивидуальные полосы, что в данном случае провести не удалось. Так, например, по форме подполосы I можно предположить существование в ее составе еще двух, более узких подполос. Существование по крайней мере трех подполос в исследуемых спектрах излучения нами подтверждено и графическим способом разложения, путем вычитания одного исходного спектра из другого.

Таким образом, вариации в спектрах фото-, электро- и электрофотолюминесценции ZnS -электролюминофоров с синеголубым свечением можно удовлетворительно описать при помощи трех подполос. Это, однако, не исключает существование большего числа элементарных полос в спектрах свечения этих люминофоров.

Авторы выражают благодарность Э. Тальвисте за ряд ценных замечаний при обсуждении работы и И. Савчук за участие в проведении измерений.

Литература

1. В.Г. Хавруняк. ЖПС, II, 1969, 746.
2. И.К. Верещагин, В.Г. Хавруняк. ЖПС. II, 1969, 749.
3. М.В. Фок. Тр. ФИАН АН СССР, 59, 1972, 3.
4. Л.А. Лембра. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 553, Тарту, 1980, 53.
5. Л.А. Лембра, Л.И. Селлиов. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 592, Тарту, 1982, 23.

ON SOME FEATURES OF THE EMISSION SPECTRA
OF ZnS-Cu, Al, Hal ELECTROLUMINOPHORS AT
SIMULTANEOUS PHOTO- AND ELECTRICAL EXCI-
TATION

L. Lembera, L. Selliov

S u m m a r y

The photoelectroluminescence (PEL) of ZnS-Cu, Al, Hal electroluminophors simultaneously excited by UV irradiation (365 nm line of Hg lamp) and by AC electric field is investigated. Various combinations of UV irradiation and AC electric field intensities and frequencies are used.

It is shown that with increasing of UV irradiation intensity ratio the pikes of PEL - spectra shift towards longer wavelengths.

For analysing the non-elementar PEL -spectra the generalized Alenzev-Pok method is used. The PEL-spectra are shown to consist of three dominating subbands. The intensity ratio of these subbands is different from intensity ratios of the subbands of the corresponding EL- and PL-spectra.

МОДЕЛИ АТОМНЫХ СВЕРХСТРУКТУР НА (100) ПОВЕРХНОСТИ $A^{III}B^V$ -СОЕДИНЕНИЙ

А.Ю. Митягин, Т.О. Уустаре

Проведено систематическое исследование реконструкции (100) поверхности полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ (InP, GaP, InAs, GaAs, InSb, GaSb) в зависимости от температуры отжига после ионной бомбардировки.

I. Введение.

Строение атомных сверхструктур, образующихся на поверхности полупроводниковых соединений, имеет решающее значение для понимания физико-химических свойств поверхности полупроводников. К сожалению, нет полной ясности в причинах тех процессов, которые протекают на поверхности полупроводника и способствуют образованию атомных сверхструктур. Заметим, что многообразие явлений, протекающих на поверхности полупроводника при образовании сверхструктур, отражается в высокой чувствительности атомного строения поверхности к внешним воздействиям. Поэтому, в частности, сложно сопоставлять литературные данные, полученные в различных экспериментальных условиях для $A^{III}B^V$ -соединений.

Для того, чтобы обнаружить причины и выяснить механизмы реконструкции поверхности и на их основе предложить реальные модели атомных сверхструктур, необходимы комплексные и в то же время детальные, а главное, полученные в одинаковых экспериментальных условиях данные об атомном строении поверхности соединений типа $A^{III}B^V$. В предлагаемой работе нами были исследованы процессы реконструкции (100) поверхности GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb в широком интервале температур отжига. Методика эксперимента и ее результаты изложены в пункте 2. В пункте 3 кратко рассмотрены возможные механизмы реконструкции (100) поверхности полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$. В пункте 4 предложены модели атомных сверхструктур, модели фазовых переходов в атомных сверхструктурах и сделана попытка объяснения структурного различия в реконструкциях (100) поверхности разных $A^{III}B^V$ -соединений.

2. Методика эксперимента и экспериментальные результаты.

Эксперименты проводились в цельнометаллической сверхвысоковакуумной установке с безмасляной откачки (рабочее давление $2 \cdot 10^{-9}$ – $5 \cdot 10^{-10}$ Тор), снабженной системами ионной бомбардировки, дифракции электронов низкой энергии (ДЭНЭ) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). В качестве образцов использовались кристаллы, поверхность которых химически полировалась и травилась. Исходя из предварительных экспериментов, для всех соединений $A^{III}B^V$ был выбран единый режим очистки поверхности: бомбардировка ионами Ar^+ с энергией 400 эВ, плотностью тока в пучке $j = 15 \mu A/cm$ в течение 30 минут с последующим отжигом в течение 60 минут. Два цикла ионной бомбардировки с отжигом при температуре появления атомной поверхностной структуры (100) $A^{III}B^V$ ($I \times I$) явились основной стадией очистки поверхности. Далее проводился третий цикл ионной бомбардировки с последующим отжигом при требуемой температуре. Чистота поверхности контролировалась методом ЭОС. Единственной примесью на поверхности исследуемых соединений после трех циклов ионной бомбардировки и отжига был углерод, слабые следы которого обнаруживались на всех поверхностях. Регистрация спектров ЭОС и картин ДЭНЭ осуществлялась четырехсеточным квазисферическим анализатором тормозящего поля. Электронная пушка устанавливалась на отдельном фланце под углом 90° к оси анализатора.

В зависимости от температуры отжига на (100) $A^{III}B^V$ поверхностях методом ДЭНЭ наблюдалось образование различных сверхструктур, которые приведены в таблице I.

3. Механизмы реконструкции поверхности.

В результате экспериментов мы располагаем комплектом данных о размерах и симметрии элементарной ячейки поверхности, указывающим на большой набор структурных реконструкций. Если приложить к этому данные о составе поверхности, то для того, чтобы сделать предположения о расположении атомов на поверхности, т.е. построить модели реконструкций, нам надо ответить на два вопроса.

1. Каков механизм реконструкции, что является движущей силой перестройки поверхности? При этом, учитывая одинаковую объемную кристаллическую структуру всех исследованных $A^{III}B^V$ -соединений, надо предполагать, что механизм реконструк-

Таблица I

Атомные сверхструктуры на (100) поверхности соединений типа $A^{III}B^{V}$, полученные при различных температурах отжига (Т) после ионной бомбардировки. $(m \times n)$ обозначает структуру с полосами вместо рефлексов с индексами $(h, k/2)$ в дифракционной картине.

Кристалл							
GaSb	T(K)			670-720	750-830	850-910	
	СТРУКТУРА			(2x3)	(2x3X)	c(2x6)	
InSb	T(K)	510-540	550-580	590-630	650-690	710-750	
	СТРУКТУРА	c(4x4)	c(4x4)+(4x2)	(4x2)	(4Xx2)	c(8x2)	
GaAs	T(K)	560-590	610-630	660-690	710-730	750-900	840-900
	СТРУКТУРА	c(2x8)	(1x3)	(2x3)	(4x3)	(4x6)	(4x6)+c(8x2)
InAs	T(K)	540-600	630-670	690-730	760-810		
	СТРУКТУРА	(4x2)	(4x4)	(2x4)	c(8x2)		
GaP	T(K)		620-670	700-790	810-850	880-910	
	СТРУКТУРА		(4x1)	(4Xx2)	(4x2)	(4x4)	
InP	T(K)	530-580	610-690	710-750			
	СТРУКТУРА	(4x1)	(4Xx2)	c(8x2) ?			

ции для них един.

2. В чем причина образования различных сверхструктур для разных соединений на базе единого механизма?

Идеальная (100) поверхность полупроводников типа $A^{III}B^V$ состоит из атомов одного типа, связанных с атомами другого типа следующего слоя двумя связями, которые сохраняют свой sp^3 -характер и направления, соответствующие тетраэдрическому расположению в объеме кристалла. Схема строения поверхности приведена на рис. 1. Две связи оказываются прерванными в

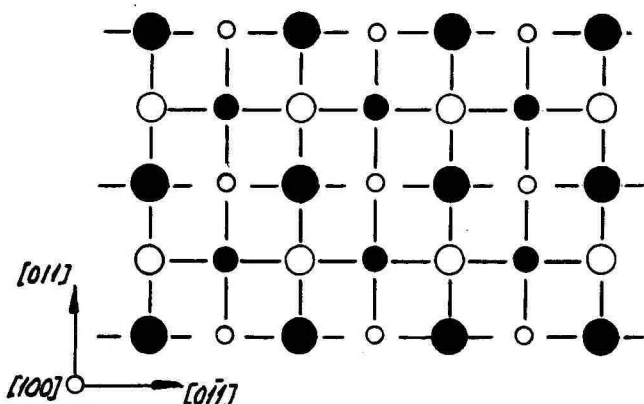


Рис. 1. Схема идеальной поверхности (100) $A^{III}B^V$ -соединений. ● — атомы B^V первого слоя; ○ — атомы A^{III} второго слоя; ● — атомы B^V третьего слоя; ○ — атомы A^{III} четвертого слоя.

результате образования поверхности. Взаимодействие между ними приведет к их дегибридизации и образованию орбиталей с энергетическими уровнями в запрещенной для объема полупроводника зоне между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны [1]. Одна из этих орбиталей, т.н. свисающая связь имеет составляющие s - и p -типа, причем вклад s -составляющей больше, чем sp^3 -гибриде и направлена перпендикулярно к плоскости поверхности. Вторая, т.н. мостиковая связь имеет p -характер и расположена в плоскости поверхности перпендикулярно плоскости связей со вторым слоем. Энергетические уровни свисающих связей ниже, чем уровни мостиковых связей. В результате взаимодействия на поверхности эти уровни расщепляются в соответст-

вующие энергетические зоны. В энергетическом спектре идеальной (100) поверхности зоны свисающих и мостиковых связей перекрываются. Однако в эксперименте наблюдается запрещенная щель в спектре электронных состояний поверхности [2]. Следовательно, реконструкция поверхности должна привести к устранению перекрытия между зонами поверхностных электронных состояний.

На A^{III} -поверхности зона свисающих связей заполнена, а зона мостиковых связей пустая. На B^V -поверхности зона свисающих связей заполнена полностью, зона мостиковых связей — частично. Вследствие неполной заполненности зон идеальная поверхность полупроводника имеет металлический характер. Однако выгодным является изолирующая поверхность. Предполагая переход металл-изолятор при реконструкции поверхности, можно сделать первые выводы о характере возможных реконструкций, в которых такой переход достигается. При рассмотрении модельного кристалла [3] выведено правило квантования, согласно которому заряд на поверхностных состояниях (100) поверхности должен быть целым (если заряд ядра поверхностных атомов четный) или полуцелым (если заряд ядра поверхностных атомов нечетный) кратным элементарному заряду. Это означает, что на A^{III} -поверхности зона свисающих связей заполнена на $3/4$, а B^V -поверхности зона мостиковых связей заполнена на $1/4$ [4]. Чтобы распределить эти электроны в полностью заполненных зонах, элементарная ячейка перестроенной поверхности должна быть площадью в $4n$ (n — целое число) раз больше, чем элементарная ячейка идеальной поверхности.

Механизмы, предложенные для реконструкции (100) поверхности полупроводников можно разделить на три группы: механизм димеризации (или спаривания атомов), механизм связанных цепочек и вакансионный механизм.

Механизм спаривания атомов был впервые выдвинут для объяснения реконструкции (2×1) на поверхности кремния [5]. Предлагалась модель димера с насыщением прерванных связей при сближении соседних атомных рядов за счет смещения атомов в плоскости поверхности. В следующей модификации модели [6] предполагалось, что димер образуется при симметричных поворотах связей поверхностных атомов с атомами последующего слоя при сохранении равновесного объемного значения длины связи. Преимущество такой конфигурации было обосновано тем, что энергия связи намного сильнее зависит от длины связи, чем от угла между связями. Расчеты электронной структуры для такого сим-

метричного димера (рис. 2а) показали [7, 8], что образова-

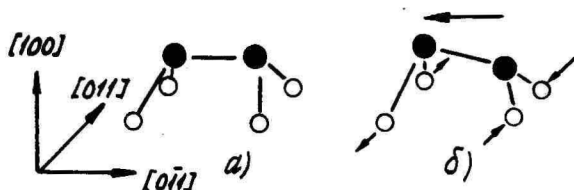


Рис. 2. Схема симметричного (а) и асимметричного (б) димеров. Сплошной стрелкой указано увеличение расстояния атомов димера от плоскости следующего слоя. Пунктирными стрелками обозначены смещения атомов следующего слоя.

ние симметричного димера приводит к снижению электронной энергии поверхности, однако поверхность остается полуметаллической. Недавно было показано, что симметричный димер является нестабильным в отношении деформации изгиба, т.е. изменения расстояния атомов в димере от следующего слоя. Расчеты электронной структуры образующегося вследствие этого асимметричного димера (рис. 2б) показали [9, 10], что связь в таком димере является частично ионной. Асимметрия распределения заряда приводит к разделению зон по энергетической шкале и поверхность становится полупроводниковой. Суммарная энергия при этом понижается на 0,12 эВ на димер. Указано также, что распространение реконструкции на нижележащие атомные слои способствует взаимной ориентации димеров и приводит к дальнейшему понижению суммарной энергии поверхности. Отмечено хорошее согласие модели асимметричных димеров с данными ДЭНЭ [11], фотоэлектронной спектроскопии [12] и спектроскопии фото-ЭДС [13] для Si (100) поверхности. Анализ поверхностных электронных состояний на GaAs (100) поверхности методом фотоэлектронной спектроскопии [14] также показал, что особенности спектра количественно хорошо объясняются с применением модели асимметричного димера.

На основе механизма связанных цепочек были предложены две модификации реконструкции поверхности [15, 16]. Однако расчеты электронной структуры показали [17], что поверхность

остается полуметаллической в обоих вариантах и спектр электронных состояний даже количественно не совпадает с экспериментально определенным.

Недавно была выдвинута модель вакансионных реконструкций для (100) поверхности полупроводниковых соединений [18], где критериями пригодности реконструкции были выбраны отсутствие электрического поля в кристалле и суммарного дипольного момента на поверхности. Отмечается, что для получения при таком механизме реально наблюдаемых структур (4×2) и $c(8 \times 2)$ требуются вакансии более, чем в шести первых атомных слоях и поверхность, таким образом, придется рассматривать как состоящую из фасеток предположительно $\{110\}$ -типа.

Мы не располагаем данными об электронных состояниях реконструированных таким образом поверхностей. Однако можно привести ряд доводов против подобного механизма.

1. Согласно [4], вакансионный механизм не является необходимым для получения бесполевого пространства в кристалле, ограниченном полярными поверхностями, а бесполое пространство достигается за счет заряда на поверхностных состояниях.

2. Требование отсутствия суммарного дипольного момента на полярных поверхностях не согласуется с экспериментом.

3. Число прерванных связей не изменяется в такой реконструкции по сравнению с идеальной поверхностью. Поэтому трудно предполагать, что таким образом может быть достигнут переход металл-изолятор.

4. Исходя из характера наблюдаемых нами картин ДЭНЭ, мы считаем, что фасетки, возникающие иногда вследствие ионной бомбардировки являются скорее дефектами в общем строении поверхности, чем ее основной структурной единицей.

5. Увеличение периодичности при такой реконструкции происходит в направлении прерванных связей поверхностных атомов, что дает структуры, повернутые на 90° к экспериментально наблюдаемым [19, 20].

Отклонив таким образом вакансионный механизм, следует установить имеются ли на (100) поверхности полупроводников типа $A^{III}B^V$ структуры, которые не согласуются с моделью димеризации. Учитывая, что в таблице I при обозначении структур через $(m \times n)$ кратность периодичности соответствует направлению прерванных связей и, следовательно направлению димеризации атомов B^V , мы видим, что из наблюдаемых нами единственной такой структурой является (1×3) на $GaAs$. Но надо сказать, что эта структура принадлежит к группе т.н. переходных или

псевдоструктур, которые наблюдаются при эпитаксии из молекулярных пучков (ЭМП) как на $GaAs$ так и на $InAs$ [21-24]. Сильный фон и диффузные скопления интенсивности между рядами рефлексов в дифракционных картинах позволяют утверждать, что мы имеем не истинную периодичность идеальной поверхности в направлении димеризации, а отсутствие четко выраженного дальнего порядка в этом направлении. Так, например, наиболее часто наблюдаемая переходная структура при ЭМП на $GaAs$ (1х6) иногда обозначается как "шесть с полосами неупорядоченности" или (6х6).

На основе вышеизложенного мы приходим к выводу, что механизм асимметричной димеризации надо считать наиболее вероятным для реконструкции (100) поверхности полупроводников типа $A^{III}B^V$. Имея таким образом ответ на первый из сформулированных в начале пункта вопросов, постараемся ответить и на второй.

Рассмотрим, к чему приведет неполное покрытие поверхности B^V -составляющей, о чем свидетельствуют данные ЭОС и фотоэлектронной спектроскопии [23-27]. Здесь надо подчеркнуть, что отклонение вакансионного механизма реконструкции не означает отрицание изменения стехиометрии поверхности в процессе ее перестройки. Но мы считаем, что реконструкцию нельзя объяснить только изменением количества атомов на поверхности, а изменение стехиометрии мы рассматриваем как присутствие или отсутствие части димеров. При $\Theta_s < 1$ прерванные связи образуются и на атомах A^{III} второго слоя. Если такой атом имеет две прерванные связи, то можно, конечно, предполагать димеризацию и во втором слое. Если же на атомах второго слоя прервана одна связь, то она скорее всего похожа на прерванную связь атома (III) поверхности, которая на идеальной поверхности сохраняет свой sp^3 -характер [1]. Наиболее вероятный механизм понижения энергии и образования запрещенной зоны на такой поверхности — смещения соседних атомов в противоположных направлениях, приводящие к дегибридизации прерванных связей [28]. Отметим, что такие смещения во втором слое соответствуют модели асимметричного димера в первом слое (рис. 26).

Первый критерий отбора для возможных поверхностных структур заключается в требовании заполненности зон поверхностных электронных состояний. Так как поверхностные электронные состояния A^{III} - и B^V -составляющих не перекрываются в k -пространстве [1], то при покрытиях с $\Theta_s < 1$ требуется наличие в элементарной ячейке реконструированной поверхности $2n$ димеров атомов B^V . Отметим, что нельзя выдвинуть аналогичный критерий для

поверхностных состояний атома A^{III} с одной прерванной связью, так как на поверхности (111) правило квантования, позволяющее определить заполнение зон на поверхности (100) недействительно [4]. Критерий заполненности зон позволяет нам определить возможные размеры элементарной ячейки реконструированной поверхности для разных значений степени покрытия. В таблице 2

Таблица 2

Минимальные размеры элементарной ячейки (N , в единицах площади элементарной ячейки идеальной (100) поверхности) и типы возможных атомных сверхструктур в зависимости от степени покрытия B^V -составляющей (θ_B).

θ_B	N	СТРУКТУРЫ
3/4, 1/4	16	(4x4), (2x8), (8x2)
2/3	6	(2x3)
1/2	8	(4x2), (2x4)
1/3	12	(2x6), (4x3), (6x2)

приведены минимальные размеры и возможные сверхструктуры для некоторых значений покрытия.

Сопоставляя эти структуры с нашими экспериментальными данными и данными о покрытиях из литературных источников, мы видим, что все наблюдаемые нами структуры (кроме высокотемпературной (4x6) на $GaAs$) имеют элементарные ячейки с минимальными размерами, соответствующие этим покрытиям. Исходя из этого, мы сформулируем второй критерий отбора для возможных структур: на поверхности образуются сверхструктуры с относительно небольшим размером элементарной ячейки; возможные промежуточные значения покрытия реализуются через домены с этими структурами. Существование на поверхности при определенных температурах доменов с различными сверхструктурами подтверждается большим числом наблюдаемых нами картин ДЭНЭ ((4x6) и с(8x2) на $GaAs$, (2x3) и с(2x6) на $GaSb$, с(4x4) и (4x2) на $InSb$ и др.). Отметим, что этим можно объяснить разброс в данных о покрытиях, полученных для поверхностей, дающих дифракционную картину одинаковой симметрии, методами электронной спектроскопии.

Возникает, однако, вопрос, почему, например, на GaSb реализуются структуры, соответствующие покрытиям $\Theta_{\text{Sb}} = 2/3$ и $\Theta_{\text{Sb}} = 1/3$, но не реализуется структура, соответствующая $\Theta_{\text{Sb}} = 1/2$; а на InSb реализуются структуры, соответствующие $\Theta_{\text{Sb}} = 3/4$, $\Theta_{\text{Sb}} = 1/2$ и $\Theta_{\text{Sb}} = 1/4$, но не реализуются структуры, соответствующие $\Theta_{\text{Sb}} = 2/3$ и $\Theta_{\text{Sb}} = 1/3$?

Очевидно, если десорбция с поверхности при нагреве эффективно компенсируется диффузией из объема кристалла, возможность реализации одной или другой структуры определяется только двумя вышеприведенными критериями. Если же десорбция превалирует над диффузией, то переход от одной структуры к другой при нагреве в некоторой степени можно представить как удаление части атомов в поверхностной структуре. Для такого положения сформулируем третий критерий отбора структур (критерий преимущества): на поверхности реализуются структуры получающиеся из предыдущих наименьшими "перестановками" атомов на поверхности. Этот критерий явно не должен распространяться на InP и GaP и должен хорошо реализоваться на InSb и GaSb . Как показывает дальнейший анализ, критерий дает разумные результаты и для InAs и GaAs . Отметим, что при получении сверхструктур методом ЭМП или экспозицией нагретой поверхности в атмосфере V^{V} , второй критерий ослаблен из-за повышенной температуры, а третий недействителен.

Три критерия отбора позволяют сильно сократить набор возможных моделей реконструкции. Прежде чем перейти к изложению моделей отдельных сверхструктур, рассмотрим еще один более общий вопрос об ориентации димеров в соседних (перпендикулярно направлению димеризации) рядах. Всего возможны четыре варианта расположения димера в двух элементарных ячейках идеальной поверхности. Они приведены и обозначены на рис. 3. Из четырех возможных последовательностей учитывание смещений атомов второго слоя исключает как невыгодные последовательности AA и AD. Если димеры образуются с сохранением длины связей, то энергетически более выгодным можно считать взаимную ориентацию димеров, при которой требуются меньшие отклонения углов между связями по сравнению с тетраэдрической геометрией. Согласно этому положению, последовательность AC более выгодна, чем последовательность AB. Аналогичный вывод вытекает из расчета энергии Маделунга.

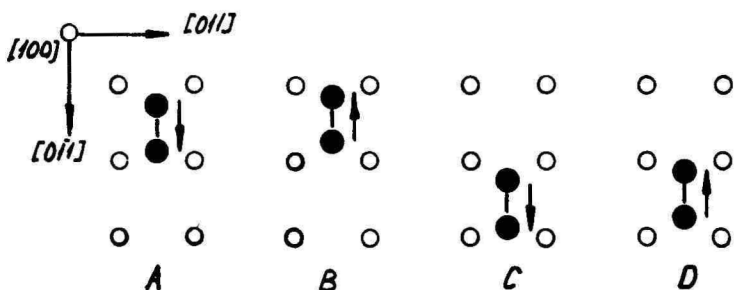


Рис. 3. Обозначения возможных расположений асимметричных димеров в двух элементарных ячейках идеальной (100) поверхности Al_2O_3 .

4. Модели структур поверхности.

Для структуры (2×3) на GaAs с покрытием $\Theta_{\text{Se}} = 2/3$ мы получаем одну наиболее вероятную модель с последовательностью димеров в направлении $[011] \text{ AsO}$, где 0 обозначает вакансию димера. Схема этой модели приведена на рис. 4. Для структуры (2×6) получается также одна модель с последовательностью AOOO (степень покрытия $\Theta_{\text{Se}} = 1/3$). При построении такой

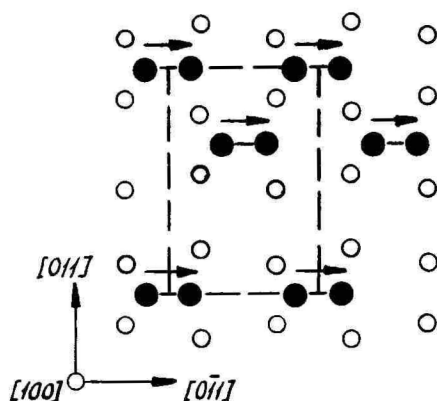


Рис. 4. Схема модели атомной сверхструктуры (2×3) .

структуры возникает вопрос о возможности димеризации между атомами второго слоя с одной и двумя прерванными связями. Мы предполагаем возможность такой димеризации, когда атом с одной прерванной связью смещен димером в первом слое к атому с двумя прерванными связями, учитывая стабильность данной структуры и допустимость получения такой геометрии при сохранении длины связей. Возможная модель структуры $c(2 \times 6)$ приведена на рис. 5. В элементарной ячейке реконструированной поверхности

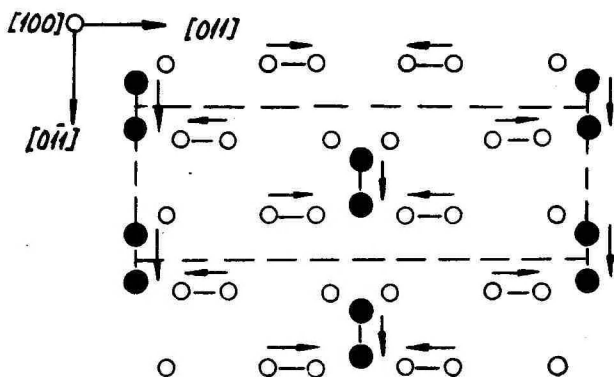


Рис. 5. Схема модели атомной сверхструктуры $c(2 \times 6)$

два димера $5b$ и четыре димера $6a$. Что касается отсутствия сверхструктур, соответствующих покрытию $\Theta_{5b} = 1/2$, можно убедиться, что из структуры (2×3) не удастся генерировать структуры (4×2) или (2×4) без "перестановки" большинства атомов на поверхности. При удалении димеров из модели структуры (2×3) мы получаем для $\Theta_{5b} = 1/2$ структуры с элементарной ячейкой в два раза больше, чем элементарная ячейка структуры $c(2 \times 6)$.

Самая низкотемпературная упорядоченная структура на In_{5b} $c(4 \times 4)$. Предполагая $\Theta_{5b} = 3/4$, получаем для этой структуры одну наиболее вероятную модель с последовательностью димеров ACOC. Схема модели приведена на рис. 6. При нагреве эта структура переходит в структуру (4×2) с $\Theta_{5b} = 1/2$. Для построения такой структуры мы имеем четыре варианта с последовательностями димеров: AB AC AO AO BO. В некоторой степени атомную структуру можно характеризовать по картине ДЭНЭ. Учитывая, что асимметрия димера мала, по сравнению с расстоянием между

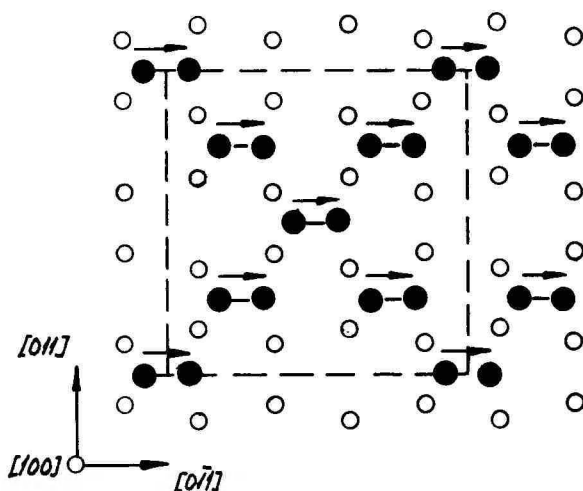


Рис. 6. Схема модели атомной сверхструктуры с (4×4) .

димерами, мы видим, что первая последовательность должна дать картину с усилением в ней рефлексов с индексами $(h/4, k)$. В третьей последовательности более интенсивными должны быть рефлексы с индексами $(h/2, k)$ и $(h/2 + 1/4, k + 1/2)$, в четвертой рефлексы с индексами $(h/2, k/2)$. Наблюдаемые нами картины ДЭНЭ позволяют сделать заключение в пользу последовательности $\begin{smallmatrix} A0 \\ B0 \end{smallmatrix}$. Это хорошо согласуется с критерием преемственности. Так как последовательности $\begin{smallmatrix} A0 \\ B0 \end{smallmatrix}$ и $\begin{smallmatrix} C0 \\ D0 \end{smallmatrix}$ идентичны, видно, что такую структуру можно генерировать из $c(4 \times 4)$ удалением наполовину заполненных рядов димеров и переориентацией каждого второго димера в заполненных рядах. Для получения моделей с другими возможными последовательностями или структуры (2×3) с $\Theta_{\text{св}} = 2/3$ требуется "перестановка" димеров. Схема модели структуры (4×2) приведена на рис. 7.

На InAs первая упорядоченная структура поверхности при нагреве $-(4 \times 2)$. При более высокотемпературном нагреве происходит перестройка поверхности с переходом структур $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$. Промежуточная структура (4×4) в картинах ДЭНЭ это явно следствие наложения этих структур. Структура (4×2) согласно дифракционным картинам соответствует последовательности $\begin{smallmatrix} A0 \\ B0 \end{smallmatrix}$ но не $\begin{smallmatrix} A0 \\ D0 \end{smallmatrix}$. Последовательности $\begin{smallmatrix} AB \\ CO \end{smallmatrix}$ и $\begin{smallmatrix} AC \\ CO \end{smallmatrix}$ исключает критерий

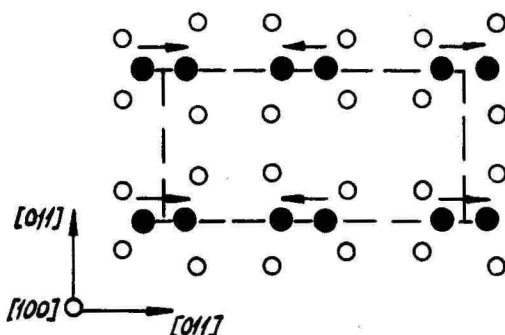


Рис. 7. Схема модели атомной сверхструктуры (4×2) .

преимущества при переходе $(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 4)$. Таким образом предполагаемая модель совпадает с моделью структуры (4×2) на InSb . В структуре (2×4) возможны последовательности димеров ACOO , AOBO , AODO . В данном случае трудно выбрать одну или другую модель, исходя из характера картин ДЭНЭ. Критерий преимущественности отдает предпочтение последовательности AOBO , для которой переход осуществляется только переориентацией каждого второго димера без их "перестановки". Схема соответствующей модели приведена на рис. 8. В предложенных моделях структура (2×4) оказывается энергетически выгоднее структуры (4×2) с учетом энергии Маделунга и энергии связи атомов третьего слоя.

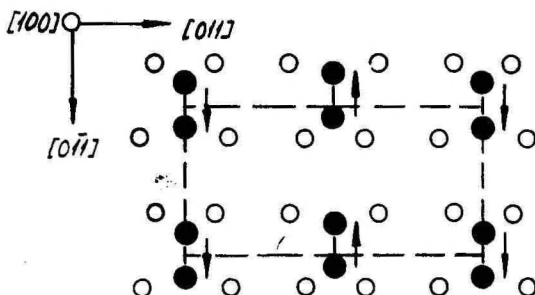


Рис. 8. Схема модели атомной сверхструктуры (2×4) .

Появление такого перехода при повышенной температуре согласуется с представлением о реконструкции со смещением атомов как о процессе с активационным барьером [29]. Начальное образование "невыгодной" структуры (4x2) может быть следствием того, что при неупорядоченности поверхности на начальных стадиях отжига заполнение зон обеспечивается реконструкцией типа (4x1) в рядах димеров вдоль направления димеризации. В пользу такого предположения свидетельствуют низкотемпературные структуры (4x1) на InP и GaP , которые являются псевдо-структурами в смысле, поясненном выше.

На GaP структура (4x2) в своем "явно выраженном" виде после упорядочения поверхности дает картину ДЭНЭ, согласно которой можно предполагать модель этой структуры, аналогичную моделям для InAs и InSb . Структура (4x4), наблюдаемая при высокотемпературном нагреве, может означать появление перехода (4x2) (2x4) аналогично InAs , или быть "истинной" структурой с покрытием $\Theta_p = 1/4$. В пользу первой возможности свидетельствует характер дифракционных картин, в пользу второй — данные ЭОС [26].

Мы затрудняемся на основе вида картин ДЭНЭ отдать предпочтение одной из возможных моделей структуры (4x2) на InP . При высокотемпературном нагреве картина имеет вид "четыре с полосой", однако сгущение интенсивности в полосе на положениях $(l/4 + 1/8, k + 1/2)$ позволяет заключать о появлении структуры (8x2).

Для структуры с (2x8) на GaAs с покрытием $\Theta_{As} = 3/4$ мы получаем одну наиболее вероятную модель с последовательностью димеров в направлении $[110]$ AsOAsOAsO . Схема модели приведена на рис. 9. Из этой структуры нельзя генерировать без "перестановки" димеров ни структуру (2x3), ни один из вариантов структур (4x2) или (2x4). Этим можно объяснить наличие переходных или псевдоструктур с неупорядоченностью поверхности при дальнейшем нагреве образца ((1x3) в наших наблюдениях) до появления структуры (2x3). Согласно критерию преемственности, из структуры (2x3) можно получить структуру (4x3) с последовательностями димеров $\begin{smallmatrix} \text{A} & \text{O} & \text{O} \\ \text{B} & \text{O} & \text{O} \end{smallmatrix}$ или $\begin{smallmatrix} \text{A} & \text{O} & \text{O} \\ \text{O} & \text{O} & \text{O} \end{smallmatrix}$. Однако в обеих моделях появляются атомы Ga с двумя прерванными связями, от которых оба соседних атома Ga с одной прерванной связью смещены димерами As и прерванные связи которых, следовательно, не могут насыщаться. Это, видимо, и является причиной метастабильности структуры (4x3) и перехода в стабильную структуру (4x6). Такой переход может осуществляться переориентацией каждого вто-

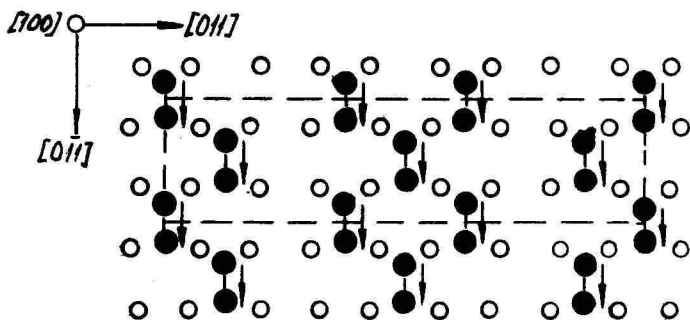


Рис. 9. Схема модели атомной сверхструктуры $c(2 \times 8)$

рого димера в структуре (4×3) , что дает последовательности AOOBOO или ACOBDO. В обеих моделях можно предположить димеризацию во втором слое, как указано для структуры (2×6) , однако первая последовательность дает элементарную ячейку реконструированной поверхности с четырьмя димерами As и восемью димерами Ga, вторая с четырьмя димерами As и семью димерами Ga. Схема первой модели приведена на рис. 10.

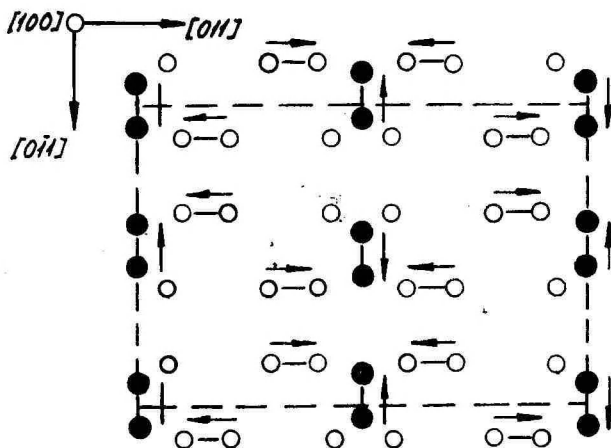


Рис. 10. Схема модели атомной сверхструктуры (4×6) .

Мы не касались пока структуры $c(8 \times 2)$, общей для нескольких соединений. Предполагая $\Theta_B = 1/4$, мы получаем одну вероятную модель с последовательностью димеров в направлении $[0\bar{1}1]_{A000}$ $00\bar{1}0$. Однако обращает на себя внимание уникальность этой структуры в том смысле, что она получается из разных исходных структур и во всех случаях вопреки критерию преимущества. Поэтому можно предполагать другой вариант структуры с удалением полностью слоя B^V -составляющей и одной четвертой части слоя A^{III} -составляющей, т.е. с покрытием $\Theta_A = 3/4$. Ясно, что в таком случае структура будет аналогичной структуре $c(2 \times 8)$ с покрытием $\Theta_B = 3/4$, только повернутой на 90° из-за перпендикулярности направления димеризации в чередующихся слоях. Отметим, что такое предположение не противоречит данным термостимулированной десорбции [27, 30], которые показывают появление десорбции A^{III} -составляющей при температурах образования структуры $c(8 \times 2)$.

Литература

1. I. Ivanov, A. Mazur, J. Pollmann. Surface Sci., 92, 1980, 365.
2. А.Ю. Митягин. ФТТ, 19, 1977, 2927.
3. J.A. Appelbaum, D.R. Hamann. Phys. Rev., B10, 1974, 4973.
4. J.A. Appelbaum, G.A. Baraff, D.R. Hamann. Phys. Rev., B14, 1976, 1623.
5. R.E. Schlier, H.E. Farnsworth. J. Chem. Phys., 30, 1959, 917.
6. J.D. Levine. Surface Sci., 34, 1973, 90.
7. J.A. Appelbaum, G.A. Baraff, D.R. Hamann. Phys. Rev. Letters, 35, 1975, 729.
8. J. A. Appelbaum, G.A. Baraff, D.R. Hamann. Phys. Rev., B14, 1976, 588.
9. J. Ihm, M.L. Cohen, D.J. Chadi. Phys. Rev., B21, 1980, 4592.
10. D.J. Chadi. Appl. Opt., 19, 1980, 3971.
11. F. Jona, H.D. Shih, D.W. Jepsen, P.M. Marcus. J. Phys. C., 12, 1979, L455.
12. F.J. Himpsel, D.E. Eastman, J. Vac. Sci. Technol., 16, 1979, 1297.
13. W. Mönch, P. Koke, S. Krueger. J. Vac. Sci. Technol., 19, 1981, 313.

14. P. K. Larsen, J.H. Neave, B.A. Joyce. J. Phys. C, 14, 1981, 167.
15. R. Seiwatz. Surface Sci., 2, 1964, 473.
16. F. Jona, H.D. Shih, A. Ignatiev, D.W. Jepsen, P.M. Marcus. J. Phys. C, 10, 1977, L67.
17. G.P. Kerker, S.G. Louie, M.L. Cohen. Phys. Rev., B17, 1978, 706.
18. W.A. Harrison. J. Vac. Sci. Technol., 16, 1979, 1492.
19. A.J. van Bommel, J. E. Crombeen. Surface Sci., 57, 1976, 437.
20. A.Y. Cho. J. Appl. Phys., 47, 1976, 2841.
21. R. Ludeke. IBM. J. Res. Develop., 22, 1978, 304.
22. J. Massies, P. Etienne, F. Dezaly, N.T. Linh. Surface Sci., 99, 1980, 121.
23. R. Drathen, W. Ranke, K. Jacobi. Surface Sci., 77, 1978, L162.
24. R.Z. Bachrach, R.S. Bauer, P. Chiaradia, G.V. Hansson. J. Vac. Sci. Technol., 19, 1981, 335.
25. A.J. van Bommel, J.E. Crombeen. Surface Sci., 93, 1980, 383.
26. А.Ю. Митягин, В.В. Пантелеев, Н.Я. Черевачкий. Радиотехн. и электроника, 21, 1976, 589.
27. C.R. Bayliss, D.L. Kirk. J. Phys. D, 9, 1976, 233.
28. W.A. Goddard, T.C. McGill. J. Vac. Sci. Technol., 16, 1979, 1308.
29. J.A. van Vechten. J. Vac. Sci. Technol., 14, 1977, 992.
30. C.T. Foxon, B.A. Joyce, R.F.C. Farrow, R.M. Griffiths. J. Phys. D, 7, 1974.

MODELS OF ATOMIC SUPERSTRUCTURES ON THE (100) SURFACE OF A^{III}B^V COMPOUNDS

A. Mityagin, T. Uustare

S u m m a r y

The results of systematic investigation of (100) surface reconstructions of A^{III}B^V compound semiconductors (InP, GaP, InAs, GaAs, InSb, GaSb) depending on annealing temperature after ion bombardment are reported. It seems, that all these reconstructions can be described on the base of asym-

metric dimerization mechanism. For selecting possible models and sequences of reconstructions the general criteria are formulated. Applying these selection criteria to investigated surfaces make possible the determination of most probable models of surface atomic structures for observed surface reconstructions.

ПРИРОДА МЕСТ ХЕМИСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА (100) ПОВЕРХНОСТИ $A^{III}B^V$ -СОЕДИНЕНИЙ

А.Ю. Митягин, Т.О. Уустаре

Методом дифракции электронов низких энергий исследованы начальные стадии адсорбции кислорода на (100) поверхности InP , GaP , $InAs$, $GaAs$, $InSb$, $GaSb$.

В настоящее время считается вероятным наличие в процессе адсорбции кислорода на поверхности соединений типа $A^{III}B^V$ трех стадий [1-3]:

1) физическая адсорбция молекул кислорода; 2) переход адсорбированной молекулы кислорода в хемисорбированное состояние с захватом заряда с прерванной связи атома поверхности; 3) диссоциация хемисорбированной молекулы с образованием связей между атомами кислорода и атомами поверхности (начальная стадия окисления).

Переход из первой стадии во вторую и из второй в третью является экзотермическим, но связан потенциальным барьером [4], поэтому скорость протекания этих процессов можно заметно повышать, облучая поверхность электронами [1].

Как показывают данные термостимулированной десорбции, в третьей стадии адсорбции на поверхности образуются окислы как A^{III} - так и B^V -составляющих. Спорным остается, однако, вопрос о местах хемисорбции молекул кислорода. Для единственной интенсивно исследованной системы - расколотой (110) поверхности $GaAs$ наиболее вероятной считается хемисорбция молекул кислорода на атомах мышьяка [2, 5], но предложена и модель, в которой кислород вступает в связь с обоими составляющими поверхности [3, 6]. Предпочтительность хемисорбции на мышьяке вытекает из предполагаемого механизма реконструкции поверхности, согласно которой электроны, нужные для образования химической связи, локализованы преимущественно на прерванных связях атомов As .

Резко отличающаяся ситуация мы имеем на полярной поверхности (100), где после очистки поверхности ионной бомбардировкой с последующим отжигом (ИБО) образуется поверхность с неполным слоем B^V -составляющей. Коэффициент прилипания на

(100) поверхности $GaAs$ на несколько порядков величины больше, чем на (110) поверхности, повышаясь при этом при переходе от структур с (4x4) и с (2x8) к структуре с (8x2), т.е. с уменьшением покрытия мышьяком [3]. Исходя из этого, в [2] делается заключение, что местом хемisorбции молекул на поверхности (100) $GaAs$ являются прерванные связи атомов галлия. Однако авторы [1, 3], обнаружив десорбцию галлия в процессе адсорбции кислорода, пришли к противоположному выводу.

Отметим, что нельзя прямо связывать изменение поверхностной концентрации с изменением коэффициентов прилипания. Электронные орбитали как прерванных связей атомов поверхности, так и в молекуле кислорода характеризуются определенной конфигурацией и заполненностью. Поэтому вероятность образования химической связи определяется допустимостью и энергетической выгодностью их взаимных комбинаций [4]. На (100) поверхности с двумя прерванными связями на каждом атоме механизм реконструкции отличается от (110) поверхности. Следовательно, отличаются и орбитали электронов, которые могут быть охвачены образованием химической связи. Более того, изучение нами поверхностных сверхструктур, образующихся на (100) поверхности $Al^{III}B^{III}V$ -соединений после ИБО, показало [7], что: 1) все реконструкции поверхности можно описать на основе механизма асимметричной димеризации; 2) перестроение второго слоя с возрастающим обеднением B^{III} -составляющей должно привести к различию параметров димеров в зависимости от степени покрытия. Следовательно, различаться должны и соответствующие электронные состояния на одной и той же поверхности.

Мы сравнивали протекание начальных стадий адсорбции кислорода на (100) поверхности InP , GaP , $InAs$, $GaAs$, $InSb$ и $GaSb$ методом дифракции электронов низкой энергии (ДЭНЭ) в одинаковых экспериментальных условиях.

Эксперименты проводились в цельнометаллической вакуумной установке с безмасляными средствами откачки, позволяющими получать после обезгаживания остаточное давление $(1-2) \cdot 10^{-10}$ Тор. Источниками кислорода служили серебряные трубочки, наполненные BaO_2 , которая разлагалась нагревом с выделением атомарно чистого кислорода. Источники тщательно обезгаживались после общего обезгаживания установки. Поверхность образцов была очищена тремя циклами ИБО, данные о режимах приведены в [7].

Методом ДЭНЭ определялись экспозиции кислорода, при которых наблюдалось полное погасание дифракционных рефлексов с

дробными индексами. Так как интенсивность рефлексов при суб-монослойных покрытиях линейно зависит от степени покрытия поверхности кислородом [8], мы считаем, что покрытия при такой экспозиции (несколько ниже монослоя) были примерно одинаковы на всех образцах. Из-за ограниченной емкости источников кислорода наблюдение заметных изменений в интенсивности дифракционных рефлексов при неактивированной адсорбции было невозможно. Поэтому поверхность во время адсорбции облучалась электронным пучком с энергией электронов и плотностью тока, одинаковых для всех образцов. Результаты приведены в таблице I.

Таблица I

Экспозиции (τt) кислорода при возбуждении электронным пучком, требуемые для погашения рефлексов с дробными индексами в картине ДЭНЭ от поверхности (100) $A^{III}B^V$ -соединений. Указаны также исходные атомные сверхструктуры. Θ_s обозначает степень покрытия поверхности атомами B^V -составляющей

КРИСТАЛЛ	СТРУКТУРА	Θ_s [7]	($\times 10^{-2} \tau t$ Top.c)
InP	c(8x2)	0,25	0,8-1,05
GaP	(4x2)	0,5	1,0-1,2
InAs	c(8x2)	0,25	3,3-3,6
GaAs	(4x6)+c(8x2)	0,25-0,33	3,8-4,2
InSb	c(8x2)	0,25	12,5-14
GaSb	c(2x6)	0,33	15-18

Мы видим явную зависимость требуемых экспозиций от B^V -составляющей и слабую по сравнению с ней зависимость от A^{III} -составляющей. Различие требуемых экспозиций для, скажем GaP и GaAs можно, конечно, объяснять и в терминах адсорбции на A^{III} -составляющей из-за различия покрытий и соответствующих моделей структуры поверхности: большее обеднение B^V -составляющей приводит к (частичному) насыщению прерванных связей [7] и характер электронных состояний на прерванных связях

атомов Ga на этих двух материалах различается. Однако InP, InAs и InSb имеют одинаковую структуру поверхности после ИБО с(8x2), и мы не имеем основания считать электронные состояния, связанные с атомами In, сильно различающимися. Отметим и корреляцию между понижением экспозиции и повышением энергии связи в двухатомных молекулах V_2O . Мы считаем энергию связи в молекулах такого типа более подходящей для оценки начальных стадий адсорбции, чем энергию связи в соответствующих объемных окислах. По данным [9] мы имеем 3,87 эВ/молекул для Sb_2O ; 5,00 эВ/молекул для As_2O и 6,18 эВ/молекул для PO . Конечно, согласно вышеприведенным заключениям о роли характера электронных состояний, чисто энергетические аргументы лишь ограниченно применимы для характеристики процесса адсорбции. Однако все-таки следует считать разумным качественное согласие между энергетикой процесса и вероятностью его протекания.

Таким образом, мы сделаем из своих экспериментов вывод о предпочтительной адсорбции кислорода на атомах V -составляющей на (100) поверхности $A^{III}V$ -соединений.

В заключение коснемся еще роли микрорельефа поверхности в первой стадии адсорбции. В [1] выдвинуто предположение, что "желобковое" построение поверхности способствует протеканию физической адсорбции. Отметим, что согласно предложенным нами моделям, такое построение характерно для реконструкции (100) поверхности $A^{III}V$ -соединений [7]. Размеры "желобов" и их ориентация относительно направленности прерванных связей на поверхности при этом должны играть важную роль в определении суммарной кинетики адсорбции на поверхности с разными сверхструктурами.

Литература

1. W. Ranke, K. Jacobi. Surface Sci., 81, 1979, 504.
2. P. Pianetta, I. Lindau, C.M. Garner, W.E. Spicer. Phys. Rev., B18, 1978, 2972.
3. W. Ranke, K. Jacobi. Progr. Surface Sci., 10, 1981, 1.
4. W.A. Goddard III, J.J. Barton, A. Redondo, T.C. McGill. J. Vac. Sci. Technol., 15, 1978, 1274.
5. E.T. Mele, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. Letters, 40, 1978, 341.
6. R. Ludeke. Solid State Commun., 21, 1977, 815.

7. А.Ю. Митягин, Т.О. Уустаре. Наст. сборник, с.73.
8. А.Ю. Митягин, В.П. Орлов, К.А. Хронопуло. Изв. АН СССР, Сер. Физ., 38, 1974, 278.
9. Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, 1976.

THE NATURE OF CHEMISORPTION SITES FOR
OXYGEN ON (100) SURFACE OF $A^{III}B^V$ COMPOUNDS

A. Mityagin, T. Uustare

S u m m a r y

Initial stages of adsorption of oxygen on InP, GaP, InAs, GaAs, InSb and GaSb (100) surfaces are investigated by low energy electron diffraction. On the ground of the experimental data it can be suggested, that anions act as adsorption sites even on cation stabilized surfaces, obtained by cleaning with ion bombardment and high temperature annealing.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА $\text{Si} - \text{SiO}_x$

М.И. Сейлентхал, В.Н. Дороднев,
К.-С.К. Ребане

Методом спектроскопии поверхностной фото-ЭДС в работе исследуются поверхностные состояния на границах $\text{Si} - \text{SiO}_x$ и $\text{Si} - \text{SiO}_2$.

Введение.

В настоящее время для пассивации и стабилизации поверхности в технологии кремниевых приборов наиболее широко используются защитные слои окисла кремния. Нестабильность и дрейф электрических параметров приборов вследствие миграции загрязняющих примесей в слое окисла, как например, ионов щелочных металлов или ионов водорода, могут быть значительно подавлены нанесением поверх окисной пленки слоя фосфорно-силикатного [1] или свинцово-силикатного [2] стекла, или слоя нитрида кремния [3]. Однако приборы, покрытые такими изоляционными пленками, остаются незащищенными от воздействия внешних электрических полей и зарядов на поверхности и в объеме этих пленок. Эти поля индуцируют у поверхности кремния заряды противоположного знака и модулируют его проводимость. Кроме того, пленки Si-O_2 содержат биографический фиксированный положительный заряд, который также воздействует на поверхность кремния.

Новый способ пассивации кремниевых структур, разработанный японскими специалистами [4-6], не имеет указанных недостатков. Этот способ основан на осаждении на поверхность кремниевой структуры полуизолирующего слоя поликристаллического кремния (SiPOS -пленки), легированного кислородом, причем концентрация кислорода достигает в таких пленках 10-30 ат.%. Стехиометрический состав такой пленки можно представить в виде SiO_x , где $x < 0,8$. Именно введение в кремний кислорода позволяет получить полуизолирующие свойства. Удельное сопротивление таких пленок составляет $10^7 - 10^{10} \text{ Ом.см}$ [5].

Когда поверхность кремния покрыта полуизолирующей пленкой SiO_x , подвижные носители из области пространственного заряда кремния, индуцированные ионами на поверхности пленки

или внешним электрическим полем, проникают в это покрытие, дрейфуют в нем и либо нейтрализуют заряды на внешней границе, либо образуют область пространственного заряда в объеме пассивирующего слоя, экранируя таким образом поверхность полупроводника от воздействия внешних зарядов или приложенных электрических полей.

Для полупроводниковой техники важно также, чтобы пассивирующее покрытие имело минимальный собственный фиксированный заряд вблизи границы полупроводник-покрытие и минимальную плотность поверхностных состояний (ПС) на этой границе. Наличие заряда в покрывающей пленке вызывает, например, уменьшение напряжения пробоя $p-n$ - перехода в области выхода его на поверхность полупроводника. Поверхностные состояния на границе раздела могут служить центрами поверхностной генерации-рекомбинации, которые вызывают генерационно-рекомбинационные токи утечки и шумы в приборах.

Как показали исследования [7], пленки SiO_x (SIPOS) практически не содержат фиксированного биографического заряда, однако плотность ПС на границе Si-SiO_x до сих пор не исследовалась. Это связано, в первую очередь, с тем, что традиционные методы, основанные на эффекте поля, в данном случае неприменимы из-за экранирующих свойств слоя SiO_x .

Целью настоящей работы было изучение ПС на границах SiO_x и Si-SiO_2 и сравнительная оценка степени дефектности этих границ. Исследования проводились в основном методом спектроскопии поверхностной фото-ЭДС (ПФЭ) в МДП-структурах. Кроме того, измерялись обратные токи планарных диодных структур, пассивированных на поверхности пленками SiO_2 и SiO_x .

Метод спектроскопии поверхностной фото-ЭДС в МДП-структурах

Определение с большой точностью энергетического положения поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника удобно проводить методом спектральной зависимости поверхностной фото-ЭДС в области возбуждения, где энергия кванта света $\hbar\omega < E_g$ меньше ширины запрещенной зоны полупроводника. Основывается методика ПФЭ на том [8, 9], что под влиянием кванта света ($\hbar\omega < E_g$) происходит опустошение, или заполнение поверхностного состояния (рис. 1). В результате такого перехода электрона происходит изменение поверхностного изгиба зон полупроводника. В МДП структуре в результате изменения

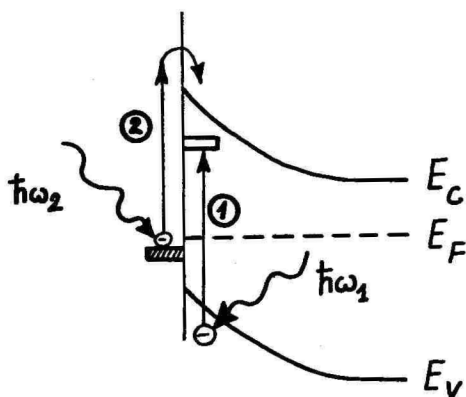


Рис. 1. Переходы электронов на поверхности полупроводника n-типа в с поверхностными состояниями под влиянием квантов света с энергией $\hbar\omega < E_g$.

изгиба зон происходит перераспределение зарядов в объеме полупроводника, что вызывает появление фото-напряжения на структуре. Знак ПФЭ одновременно будет показывать, происходит ли переход из заполненного ПС, если оно находится на поверхности ниже уровня Ферми, в зону проводимости (переход 2 на рис. 1), или происходит переход электрона из валентной зоны на пустое поверхностное состояние, которое находится выше уровня Ферми на поверхности полупроводника. Записывая спектральное распределение ПФЭ, мы можем найти энергии, при которых происходят такие электронные переходы и таким образом определить энергетическое распределение ПС в запрещенной зоне полупроводника. Установка для измерения спектральной зависимости ПФЭ состояла из монохроматора $\text{SPM}-2$ и измерительной камеры. Свет от источника модулировался механическим модулятором с частотой 67 Гц. Сигнал ПФЭ с МДП структуры снимался через высокоомный предусилитель и подавался на систему синхронного детектирования. Запись сигнала ПФЭ после синхронной детекции велась на самописце 61В1. Все измерения МДП структур были проведены при комнатной температуре. Система измерения ПФЭ разрешала уверенно измерять изменение ПФЭ до 10^{-7} В. Спектральное разрешение установки в области 1,1–2,5 мкм было лучше 0,01 эВ.

Пленки SiO_2 , Si_3N_4 , SiO_x и поликристаллического кремния осаждались на поверхность полупроводника из газовой смеси SiH_4 - N_2O (или SiH_4 - NH_3 в случае выращивания Si_3N_4) в установке эпитаксиального наращивания F-2323 производства фирмы "Kokusai Electric" [10]. Температура подложек при осаждении пленок равнялась 650°C . Металлические электроды из алюминия наносились методом вакуумного напыления таким образом, чтобы падающий из монохроматора свет освещал площадь большую, чем размеры электрода.

Результаты измерения ПЭЭ.

В результате измерения спектральной зависимости ПЭЭ МДШ структур на р-кремнии были найдены энергетические положения ПС в запрещенной зоне кремния, которые показаны на рис. 2.

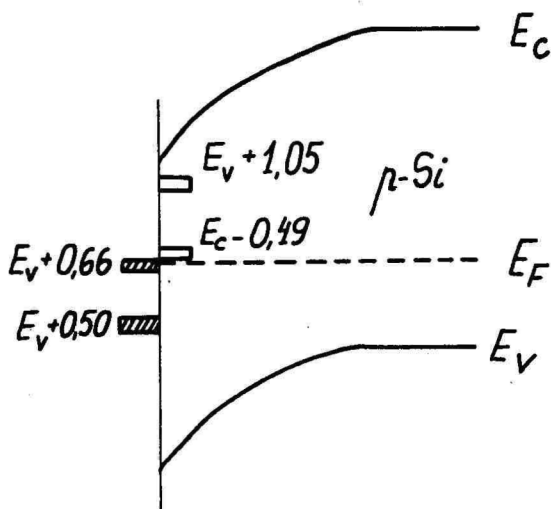


Рис. 2. Поверхностные состояния на кремнии р-типа в МДШ структурах с широлитическим диэлектриком. Расстояние ПС от зон дано в электронвольтах.

Переходы в спектрах ПЭЭ, связанные с ПС с энергией $E_v + 1,05$ эВ, были обнаружены только у тех образцов, диэлектрик которых содержал атомы кислорода (т.е. SiO_2 и SiPO_5). У образцов со слоем поликристаллического кремния (вместо диэлектрика) ПС с

$E_v + 1,05$ эВ мы не нашли, отсутствовали эти состояния и у контрольного образца с естественным окислом кремния. Поэтому естественно было связать эти состояния с дефектами переходного слоя, который образуется при пиролитическом выращивании кислородосодержащих пленок. Более подробно были изучены ПС с $E_c - 0,49$ эВ и $E_v + 0,66$ эВ, которые были найдены во всех МДП структурах. У образцов с SiPO_5 -пленкой в спектре ПЭ наблюдался сигнал от электронных переходов, связанных с ПС, находящийся на уровне $E_c - 0,49$ эВ, причем знак сигнала показывал, что эти переходы происходят из ПС в зону проводимости кремния. То есть данное состояние находится ниже уровня Ферми на поверхности кремния и заполнено электронами. Это говорит о том, что на поверхности кремния имеется довольно сильное обеднение (см. рис. 2), связанное, очевидно, с тем, что в контакте полужизолирующего SiPO_5 -слоя с кремнием образуется своего рода p - n -переход, т.к. уровень Ферми в SiPO_5 лежит посередине запрещенной зоны [11]. На структурах с пиролитическим SiO_2 наблюдалось ПС $E_v + 0,66$ эВ связанное с переходом электрона из валентной зоны на это пустое состояние. Следовательно, изгиб зон на поверхности кремния под пиролитическим SiO_2 меньше, чем под SiPO_5 пленкой, и вызван положительным зарядом в окисле. Если сравнивать энергетические расстояния этих двух ПС от разрешенных зон и ширину запрещенной зоны кремния, $E_g = 1,12$ эВ при $T = 300$ К, то можно заключить, что это одно и то же ПС, которое в зависимости от величины изгиба зон кремния на поверхности либо занято электроном, либо пустое. Действительно, $0,49$ эВ + $0,66$ эВ = $1,15$ эВ $\approx E_g$. Природу ПС при $E_c - 0,49$ эВ можно связать с дивакансиями кремния, так как недавно на n -Si [12] такое же состояние $E_c - 0,49$ эВ при помощи ЭПР было отождествлено с дивакансиями кремния. Это предположение вполне естественно, так как образование дивакансий кремния не должно зависеть от типа проводимости кремния.

На некоторых образцах были найдены ПС на уровне $E_v + 0,50$ эВ, которые можно связать с трехвалентным кремнием Si^{3+} на поверхности кремния.

Эксперименты по отжигу в атмосфере водорода показали, что это поверхностное состояние отжигается, в то же время, как отжиг в нейтральной атмосфере (азот) на это ПС не влияет. Как известно [13], механизм отжига ПС в атмосфере H_2 связывают именно с трехвалентным кремнием.

Кроме этих ПС, в запрещенной зоне кремния, в спектрах

ПФЭ МДП структур с SiRO_5 - и SiO_2 -слоями был обнаружен переход с энергией 1,18 эВ. Этот переход проявлялся в ПФЭ спектрах МДП структур только на ν -кремнии, так как знак ПФЭ в точке 1,18 эВ спектра был тогда противоположным знаку ПФЭ, вызванной переходом электрона из валентной зоны в зону проводимости кремния и мог быть зарегистрирован. Связать этот переход с ПС на поверхности кремния трудно, так как энергия перехода 1,18 эВ превышает ширину запрещенной зоны кремния. Кроме того, контур линии перехода очень близок к гауссовой кривой с некоторой асимметрией в сторону более высоких энергий. Это показывает, что электронный переход происходит между двумя квазидискретными состояниями.

Такое своеобразие перехода 1,18 эВ потребовало более детального его изучения. Переход электрона под влиянием кванта света с энергией 1,18 эВ происходит из валентной зоны (или из ПС, находящегося рядом с валентной зоной) в квазидискретное ПС, как показывает знак ПФЭ. На спектрах МДП структур с диэлектриком из пиролитического SiO_2 этот переход тоже присутствовал, но его интенсивность была на порядок ниже, чем у образцов с SiRO_5 -пленкой. Предварительный отжиг пластин кремния в течение 30 мин в атмосфере азота при температуре 700°C уменьшил на МДП структурах с SiRO_5 -слоем интенсивность этого перехода. Поэтому возникла идея связать эти состояния с "биографическими" дефектами поверхности кремния. Подтвердило эту мысль и то обстоятельство, что данный переход был найден в очень слабом виде и на спектрах образцов с диэлектриком из Si_3N_4 , что исключает связь этого дефекта с кислородными атомами. На МДП структурах с термическим SiO_2 такого перехода не существовало, что также говорит о связи этого перехода с дефектами поверхности кремния. Действительно, если сравнивать механизм образования границы раздела полупроводник-диэлектрик при термическом и пиролитическом росте SiO_2 , то при термическом окислении фазовая граница полупроводник-диэлектрик образуется в глубине слоя полупроводника и биографические дефекты поверхности кремния на эту границу влиять не будут. При пиролитическом выращивании диэлектрического слоя все биографические дефекты останутся на границе раздела и будут влиять на поверхностные процессы.

При изучении спектров ПФЭ МДП-структур, наряду с положениями пиков сигнала, анализировалась и его амплитуда. Очевидно, что величина сигнала ПФЭ в точке максимума пропорциональна плотности ПС с данной энергией. Если придерживаться точки

зрения, что плотность ПС определяется степенью дефектности границы раздела полупроводник-диэлектрик, то анализ амплитуд пиков ИФЭ может давать информацию о степени разупорядочения межфазовой границы.

Сравнительный анализ спектров ИФЭ, приведенный для образцов кремний-пиролитической SiO_2 и кремний- SiPO_5 , показал, что граница Si-SiPO_5 более разупорядочена, чем Si-пирол. SiO_2 . Так, интенсивность максимума, соответствующего ПС с энергией $E_v + 0,50$ эВ, на структурах с SiPO_5 - слоем была на порядок выше, чем на структурах с пиролитическим окислом кремния. Этот факт дополнительно подтверждает предположение о том, что это ПС связано с наличием трехвалентного кремния, т.к. в работе [14] методом ЭПР-спектроскопии также наблюдался вначале рост числа оборванных связей кремния с увеличением содержания кислорода в пленках SiO_x , затем резкий спад. Повышенная интенсивность переходов, связанных с ПС с энергиями $E_v + 0,66$ эВ и $E_v + 1,18$ эВ, была также у структур с SiPO_5 - слоем.

Оценка, проведенная по спектрам ИФЭ, показала, что интегральная плотность ПС на границе Si-SiPO_5 в 5-8 раз выше, чем на границе Si-пирол. SiO_2 .

Пассивация поверхности полупроводниковых приборов пленками SiO_x и SiO_2 .

В последние годы интерес к пленкам SiO_x (SiPO_5) обусловлен возможностью их применения для пассивации поверхности полупроводниковых приборов [4-6, 15]. Так, например, в этих работах было показано, что напряжение пробоя $p-n$ -перехода заметно возрастает, если поверхность прибора защитить не окислом кремния, а SiPO_5 -пленкой, однако обратные токи $p-n$ -переходов остались примерно на одном уровне при обоих вариантах покрытия.

Нами были проведены контрольные измерения обратных токов планарных кремниевых диодов (рис. 3), покрытых как SiPO_5 -пленкой, так и пиролитическим окислом кремния. Диоды были изготовлены на пластинах кремния p -типа (КЭФ-4,5). На каждой пластине помещалось около 100 диодов. Площадь одного $p-p$ -перехода составляла 1 мм^2 . Пленки SiO_x содержали около 20 ат. % кислорода. Измерения проводились при одном значении обратного напряжения ($V = -10 \text{ В}$) на 4 пластинах - по 2 на каждый вариант покрытия. Несмотря на определенный разброс в значениях

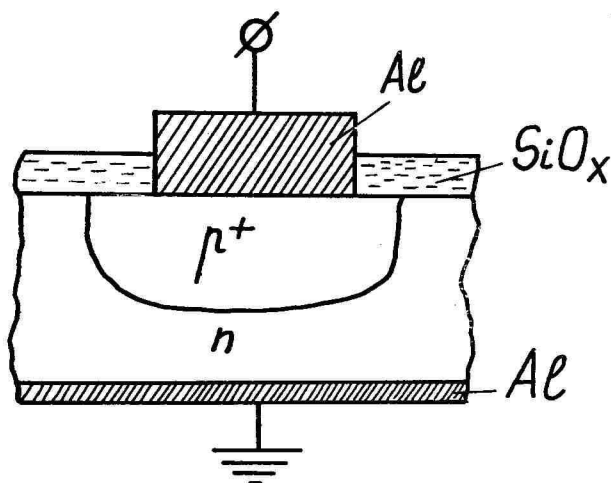


Рис. 3. Полупроводниковая диодная структура (в разрезе) используемая для измерения обратных токов.

обратных токов, все диоды, независимо от покрытия, имели токи на уровне 10^{-8} А, так что разделить влияние пленок SiPOS и SiO_2 было невозможно.

Очевидно, что ток утечки р-п структуры можно представить в виде суммы токов:

$$I_{\text{обр.}} = I_{\text{ген.пов.}} + I_{\text{ген.об.}} + I_{\text{диф.}} + I_{\text{пров.}}$$

где $I_{\text{ген.пов.}}$ и $I_{\text{ген.об.}}$ — токи, обусловленные генерацией в области выхода р-п-перехода на поверхность и генерацией в объеме перехода, соответственно; $I_{\text{диф.}}$ — ток диффузии неосновных носителей к р-п-переходу; $I_{\text{пров.}}$ — ток, обусловленный проводимостью поверхностной защитной пленки. Различие в пассивирующих пленках может вызвать изменение в величинах $I_{\text{ген.пов.}}$ и $I_{\text{пров.}}$.

Поскольку плотность ПС на границе Si-SiPOS почти на порядок выше, чем на границе Si-пирол. SiO_2 (включая и состояния в средней части запрещенной зоны кремния, ответственные за тепловую генерацию носителей), то, вероятно, и ток $I_{\text{пов.ген.}}$ на границе с SiPOS — пленкой должен быть заметно больше. Ток $I_{\text{пров.}}$ для SiPOS при концентрации кислорода около 20 ат.% также больше, чем для SiO_2 , примерно на два порядка [5]. Тот факт, что обратные токи диодов совпали для обоих вариан-

тов покрытия, говорят о том, что указанные различия в пленках SiPO_5 и SiO_2 на кремнии недостаточны, чтобы повлиять сколько-нибудь существенно на изменение обратного тока $p-n$ -перехода, который, по-видимому, определяется в данном случае электронными процессами в объеме перехода.

Литература

1. D.R. Kerr. et. al. IBM J. Res. Develop., 1964, 8, 376.
2. Т.Ф. Горячева и др. Электрон. техника, сер. Полупров. приборы, вып. I, 1971, 27.
3. T.E. Burgess. et al. J. Electrochem. Soc., 116, 1969, 1005.
4. T. Matsusita, et. al. Jap. J. Appl. Phys., 15, 1976, 35.
5. H. Mochizuki, et. al. Jap. J. Appl. Phys., 15, 1976, 41.
6. T. Aoki, et. al. J. Electron. Eng., N 109, 1976, 44.
7. В.Н. Дороднев и др. Технология полупроводниковых приборов. Таллин, 1982 (в печати).
8. Gatos H.C., J. Lagowski. J. Vac. Sci. Technol., 10, 1973, 130.
9. Е.В. Остроумова. ФТП, 3, 1969, 1095.
10. У.П. Верги и др. Технология силовых полупроводниковых приборов. Таллин, 1981, 131.
11. M. Hamasaki, et. al. Solid St. Comm., 21, 1977, 591.
12. M. Seilenthal, K.-S. Rebane. Phys. status solidi (a), 69, 1982, 121.
13. В.Г. Литовченко, А.П. Горбань. Основы физики микрорелектронных систем МДП. Киев, 1978.
14. А.С. Гиновкер и др. Тезисы 7-ого Всесоюзн. симпозиума по электрон. процессам на поверхности полупров. и границе раздела полупроводник-диэлектрик. Новосибирск, ч. 2., 1980, 270.
15. Патент СССР, кл. Н01L 27/04, № 638289, 1978 г.

INVESTIGATION OF SURFACE STATES AT
THE Si-SiO_x INTERFACE

M. Seilenthal, V. Dorodnev, K.-S. Rebane

S u m m a r y

The interface properties of SIPOS (semiinsulating oxygen doped polycrystalline silicon) were investigated in MIS structures by surface photovoltage spectroscopy.

Three types of interface states were discovered in p-silicon band-gap. The interface states at energy $E_c - 0,49$ eV were associated with silicon divacancies, and states at $E_v + 0,50$ eV with unsaturated silicon bonds at silicon-SIPOS interface.

The effective interface state density at the SIPOS -p-Si interface was found 5 to 8 times higher than at the silicon-pyrolytical SiO₂ interface prepared in the same conditions.

Planar p-n junctions covered with SiO₂ and SIPOS were fabricated for DC conduction experiments. From reverse biased p-n junction conduction we can not distinguish SiO₂ and SIPOS by their passivation properties.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА SiO_2

И.-В.О. Тальвисте, Э.К. Тальвисте

На основе данных об инфракрасном поглощении делается вывод о значительной роли молекулярной адсорбции воды на SiO_2 .

Известно, что влага имеет сильное влияние на яркость и стабильность свечения электролюминесцентных источников света [1 - 4], что может быть связано с адсорбцией воды зернами люминофора [2, 3]. Предполагается, что адсорбируемая влага может повышать приповерхностные барьеры, от которых зависит электролюминесценция. При этом адсорбируемые ионы могут служить дополнительным источником первоначального тока электронов, входящего в область сильного поля [5]. Известно также, что многие явления, связанные с воздействием влаги на электролюминофоры, в значительной степени являются обратимыми с временами релаксации порядка минут или часов при температурах, близких к комнатным [4, 5]. Это наводит на мысль, что определенную роль на оксидных и сульфидных люминофорах (ZnO , ZnS) играет адсорбция слабой связи [6]. Тогда возникает вопрос, имеет ли здесь место только адсорбция ионов, а также нейтральных молекул в результате, например, сил Ван дер Ваальса или она осуществляется посредством водородной связи типа $\text{Me}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$ [7].

Ввиду сложности механизма и методики адсорбции на оксидных люминофорах, нами проведено предварительное изучение адсорбции воды на модельном адсорбенте SiO_2 методом инфракрасного поглощения с целью выявления возможных качественных особенностей молекулярной адсорбции воды на окислах.

Адсорбентом служил тонкий (порядка 15-20 ангстрем) слой SiO_2 , образованный на отполированных пластинках монокристаллического кремния в комнатных условиях. Из таких кремниевых пластинок были собраны кюветы с толщиной зазора в 0,02 мм для измерения ИК поглощения. Измерения выполнены на двухлучевом ИК спектрометре "Specord 75 IR" в интервале волновых чисел $400-4000 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре ($22,5^\circ\text{C}$).

Спектр пропускания тридистиллированной воды, снятый в описанных условиях, приведен на рис. 1 (кривая 1). Здесь на-

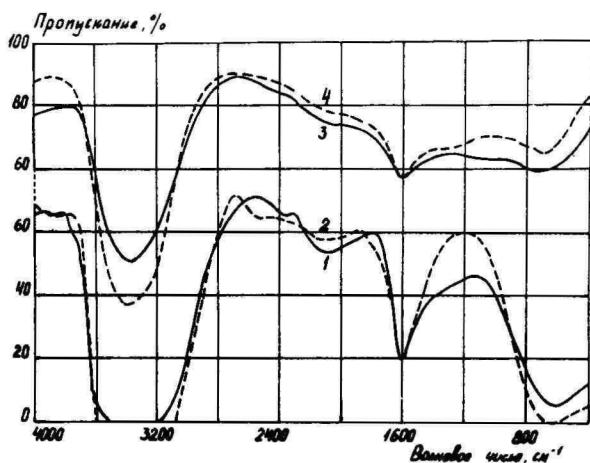


Рис. I. ИК-спектры поглощения воды.
 1 - тридистиллированная вода,
 2 - обработанная в магнитном поле вода,
 3 - тридистиллированная вода после хранения в кювете Si-SiO_2 в течение I часа,
 4 - обработанная в магнитном поле вода после хранения в течение I часа.
 Шкала пропускания для спектров 3 и 4 смещена вверх на 20%.

лицо типичный спектр пропускания жидкой воды [8]. Кривая 3 представляет спектр, полученный при такой же экспериментальной ситуации с той лишь разницей, что спектр I снят непосредственно после заполнения кюветы водой, а спектр 3 - после хранения воды в кювете в течение I часа. Оказывается, что за время хранения воды в кювете из покрытых тонким слоем SiO_2 кремниевых пластинок в спектре происходят заметные изменения. На фоне общего роста пропускания по всему спектру наблюдается наиболее сильное его увеличение в полосе при 700 см^{-1} , по сравнению, например, с пропусканием в полосе при 1600 см^{-1} . Отдельно проверено, что подобная же постановка опыта с кюветами из CaF_2 не вводит никаких изменений в спектр поглощения воды. Проверено также, что пустая кювета, т.е. система Si-SiO_2 обладает неселективным поглощением в исследованном спектральном диапазоне. Поэтому можно считать, что наблюдаемые качественные изменения спектра поглощения системы Si-SiO_2 - воды являются результатом адсорбции воды на SiO_2 , имеющей довольно длительную релаксацию.

Длительная релаксация процесса указывает на то, что здесь может играть определенную роль адсорбция слабой связи, реализуемая, предположительно, через водородную связь [7, 9]. Для проверки этого предпринималась попытка воздействия на межмолекулярные связи воды без применения растворимых диссоциирующих добавок. Это осуществлялось пропусканием воды через статическое магнитное поле индукцией в 0,03 Тл с линейной скоростью струи 4 м/с. Спектр пропускания обработанной таким образом воды представлен на рис. 1 кр. 2. Для качественного сравнения со спектром необработанной воды (кр. 1) кр. 2 нормирована до точного совпадения пропускания в максимуме поглощения при 1600 см^{-1} . Этот максимум связывается, как известно [6, 10], с деформационными колебаниями молекулы "свободной" воды и поэтому является наименее чувствительным к изменению системы межмолекулярных связей. Из сравнения спектров 1 и 2 видно, что обработка воды в магнитном поле приводит к сложному перераспределению поглощения между колебательными модами различной природы. Наряду с небольшим смещением полосы валентных колебаний О-Н молекул "свободной" воды (при 3400 см^{-1}) в сторону длинных волн и увеличением поглощения в этой полосе, а также в полосе 700 см^{-1} , что свидетельствует в пользу образования водородной связи [7], имеет место некоторое сужение полос, что говорит скорее об обратном. Пока трудно дать детальную интерпретацию воздействия магнитного поля на ИК поглощение воды, но нет сомнений, что некоторая перестройка межмолекулярных связей воды при этом имеет место. Интересно проследить, как эта перестройка отражается в адсорбции. Спектр пропускания воды, обработанной в магнитном поле, после ее хранения в кювете из Si-SiO_2 в течение 1 часа, приведен на рис. 1 (кр. 4). Видно, что в результате адсорбции обработанной воды пропускание в полосе валентных колебаний становилось меньше, а в остальной части спектра — больше, чем у обычного тридистиллята. Наиболее четко увеличение пропускания проявляется в полосе при 700 см^{-1} . Эта полоса принадлежит чисто либрационным колебаниям молекул воды [8, 11], при которых смещаются только легкие атомы водорода. Уменьшение поглощения в этой полосе связывают с уменьшением водородных связей [7]. Иными словами, полоса при 700 см^{-1} определяется полностью межмолекулярными силами типа водородной связи.

Итак, обработка воды в магнитном поле при последующей адсорбции ее на SiO_2 приводит к перераспределению поглощения между полосами либрационных и валентных колебаний в пользу

последних. Это перераспределение, на наш взгляд, свидетельствует о том, что при адсорбции воды на SiO_2 , имеющей длительную релаксацию, происходит перестройка водородных связей, инициируемая адсорбционно-ориентационным действием SiO_2 как адсорбента. Это обстоятельство следует иметь в виду и при исследовании адсорбции воды на люминофорах.

Авторы выражают благодарность Л.А. Лембра за интерес к работе и ценные методические указания.

Литература

1. W.A. Thornton. J. Electrochem. Soc., 107, 1960, 895.
2. И.К. Верещагин. Опт. и спектр., 8, 1960, 420.
3. К.Ю. Пийр, К.-С.К. Ребане, К.Ю. Реало. Изв. вузов СССР, Физика, 1967, № 3, 125.
4. В.А. Кыласов, М.Т. Серобабин, Р.В. Корнева. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 509, 1979, 58.
5. И.К. Верещагин, С.М. Кокин. Деп. рукопись № 3650-81, ВИНТИ, М., 1981.
6. Ф.Ф. Волькенштейн. Физико-химия поверхности полупроводников. М., 1973.
7. Н.Д. Соколов. УФН, 57, 1955, 205.
8. Г.В. Юневич. Инфракрасная спектроскопия воды., М., 1973.
9. Дж. Пиментель, О. Мак Клееллан. Водородная связь., М., 1964.
10. Н.Б. Либрович, В.П. Сакун, Н.Д. Соколов. В кн. Водородная связь. Отв. ред. Н.Д. Соколов. М., 1981.
11. S. Ikawa, S. Maeda. Spectrochim. acta, 24A, 1968, 655.

SOME FEATURES OF WATER ADSORPTION ON SiO_2

I.-V. Talviste, E. Talviste

S u m m a r y

The IR transmission spectra of water are recorded in wave number range of 400-4000 cm^{-1} . Cuvettes for measuring transmission are mounted from polished silicon plates covered with thin SiO_2 film. An increase in transmittance in the band at

700 cm^{-1} is established compared with that for the band at 1600 cm^{-1} (curve 3 versus 1 on Fig. 1). This increase is induced by retaining water in the cuvette during an hour at room temperature. When water is previously passed through the static magnetic field with the induction of 0,03 Tl with the linear velocity of 4 m/s the additional raise in transmittance occurs preferably in the libration vibrational band at 700 cm^{-1} (Ref. 8, 11) during the adsorption of water on SiO_2 (curve 4 versus 2 on Fig. 1). A reorientation of hydrogen bonds is assumed to be the reason of the peculiarities described above. If it is the case, the molecular adsorption by means of hydrogen bond may play an important role in electroluminescence of oxide and sulphide luminophors too.

К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКУ ИЗ ДВУХ НАКЛОННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Ю.Я. Лембра, Х.В. Сиймон

Выведены формулы, позволяющие вычислить эффективную толщину пленки при вакуумном нанесении из двух источников, наклонно расположенных относительно плоской подложки. Предположено, что оси источников и нормаль к подложке находятся в одной плоскости. Оси источников пересекаются за плоскостью подложки. Подробно изучен случай двух одинаковых кольцевых источников при вращающейся подложке.

В предыдущей статье [1] мы рассмотрели в связи с развитием метода эпитаксии молекулярных пучков (см., напр., [2, с. 33]) упрощенный вариант установки, состоящей из одного наклонного кольцевого или дискового источника. В данной статье мы исследуем более сложный случай, когда имеется два наклонных источника, оси которых и нормаль к поверхности плоской подложки находятся в одной плоскости (рис. 1).

Основные формулы

Центры источников обозначим через O_+ и O_- . Углы наклона источников обозначим через ε_{\pm} . Расстояния центров источников от плоскости подложки обозначим через h_{\pm} . Здесь значки \pm не указывают на какой-либо заряд. Принятые обозначения позволяют наши формулы написать в более симметричной форме.

Центр подложки обозначим через O' . Точки пересечения осей источников с плоскостью подложки обозначим через O'_{\pm} . Допустим еще, что $O'O'_{+} = O'O'_{-}$ и обозначим $l_0 = O'O'_{\pm}$. Произвольную точку подложки обозначим через R , для ее описания используем полярные координаты (l, φ) с полюсом в центре подложки O' . Полярную ось $O'x_{\pi}$ направляем вдоль прямой $O'O'_{-}$. Введем обозначение $l_{\pm} = O'R$. Углы β_{\pm} определяем согласно правилу [1] соответственно двум источникам.

С помощью формулы (A 17)^I можем найти массу вещества dm'_{a3} , которая в высоком вакууме испаряется в течение времени dt с

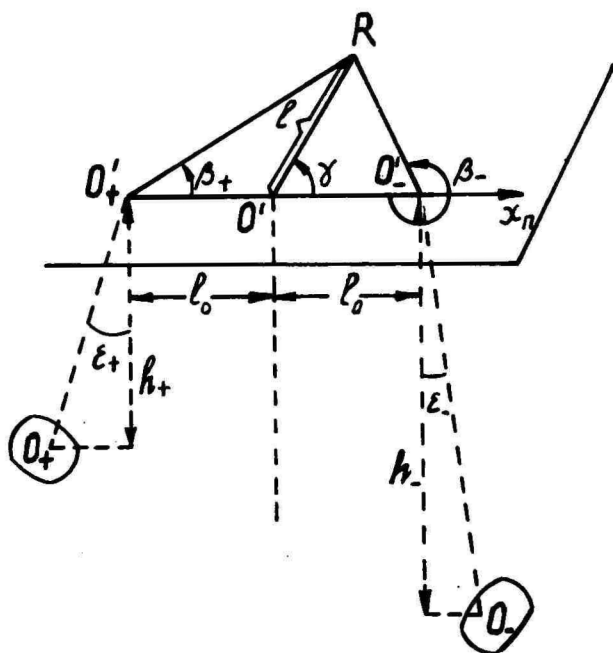


Рис. I. Схема установки с двумя наклонными источниками.

элемента поверхности источника вокруг точки с полярными координатами (s_{\pm}, α_{\pm}) на элемент подложки dA_n вокруг точки R :

$$dM'_{n\pm} = \frac{1}{\pi} \phi_{\pm}(s_{\pm}, \alpha_{\pm}, h_{\pm}, \epsilon_{\pm}, l_{\pm}, \beta_{\pm}) \Gamma_{\pm} s_{\pm} ds_{\pm} d\alpha_{\pm} dt dA_n(I)$$

где в отличие от [I] для функции ϕ_{\pm} указаны также аргументы h_{\pm} и ϵ_{\pm} .

Чтобы способствовать сравнению теоретических результатов с экспериментом, целесообразно вместо величины l_{\pm} и β_{\pm} ввести величины l и γ . Из рис. I получим

$$\left. \begin{aligned} l_{\pm} \cos \beta_{\pm} &= l_0 \pm l \cos \gamma \\ l_{\pm} \sin \beta_{\pm} &= \pm l \sin \gamma \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

С учетом формул (2) получим из формул (A 19)[†]

[†] Здесь и в дальнейшем символ A указывает на формулу из статьи [I]. Мы сохраним все обозначения из [I], снабдив их индексами \pm соответственно двум источникам.

$$\left. \begin{aligned} a_{\pm} &= \frac{h_{\pm}^2}{\cos \varepsilon_{\pm}} + h_{\pm} \sin \varepsilon_{\pm} (l_0 \pm l \cos \gamma) \\ b_{\pm} &= h_{\pm} s_{\pm} \tan \varepsilon_{\pm} + s_{\pm} \sin^2 \varepsilon_{\pm} (l_0 \pm l \cos \gamma) \\ n_{\pm} &= l^2 \pm 2l l_0 \cos \gamma + l_0^2 + s_{\pm}^2 + \frac{h_{\pm}^2}{\cos^2 \varepsilon_{\pm}} + 2h_{\pm} \tan \varepsilon_{\pm} (l_0 \pm l \cos \gamma) \\ r_{\pm} &= \mp 2s_{\pm} l \sin \gamma \\ q_{\pm} &= -2s_{\pm} \cos \varepsilon_{\pm} (l_0 \pm l \cos \gamma) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

В связи с полученным результатом удобно переписать формулу (I) в виде:

$$dM'_{n\pm} = \frac{1}{\pi} \varphi_{\pm}(s_{\pm}, \alpha_{\pm}, h_{\pm}, \varepsilon_{\pm}, l, \gamma) \Gamma_{\pm} s_{\pm} ds_{\pm} dt dA_n, \quad (4)$$

где согласно (A 18)

$$\varphi_{\pm}(s_{\pm}, \alpha_{\pm}, h_{\pm}, \varepsilon_{\pm}, l, \gamma) = \frac{a_{\pm} + b_{\pm} \cos \alpha_{\pm}}{(n_{\pm} + r_{\pm} \sin \alpha_{\pm} + q_{\pm} \cos \alpha_{\pm})^2}. \quad (5)$$

Найдем массу $dM_{n\pm}$, которая осаждается на элемент поверхности подложки dA_n от одного источника. Для этого надо формулу (4) интегрировать по поверхности источника и также по времени:

$$dM_{n\pm} = \frac{dA_n}{\pi} \int \varphi_{\pm}(s_{\pm}, \alpha_{\pm}, h_{\pm}, \varepsilon_{\pm}, l, \gamma) \Gamma_{\pm} s_{\pm} ds_{\pm} d\alpha_{\pm} dt. \quad (6)$$

Полная масса, осажденная от двух источников на dA_n , равна $dM_{n+} + dM_{n-}$. Поэтому согласно методике [3, с. 78] толщина пленки вокруг точки R равна

$$d = \frac{dM_{n+} + dM_{n-}}{\rho dA_n}, \quad (7)$$

где ρ — плотность вещества пленки. Отметим, что в [4, с. 22] величина d называется эффективной толщиной пленки.

В целях упрощения дальнейших вычислений мы ограничимся рассмотрением случая, когда $h_{+} = h_{-} = h$ и $\varepsilon_{+} = \varepsilon_{-} = \varepsilon$. Тогда можно ввести обозначение

$$\varphi_{\pm}(s_{\pm}, \alpha_{\pm}, l, \gamma) \equiv \varphi_{\pm}(s_{\pm}, \alpha_{\pm}, h, \varepsilon, l, \gamma). \quad (8)$$

Функция $\varphi_{\pm}(s_{\pm}, \alpha_{\pm}, l, \gamma)$ выражается в виде

$$\varphi_{\pm}(s_{\pm}, \alpha_{\pm}, l, \gamma) = \frac{a_{\pm} + b_{\pm} \cos \alpha_{\pm}}{(n_{\pm} + r_{\pm} \sin \alpha_{\pm} + q_{\pm} \cos \alpha_{\pm})^2}, \quad (9)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a_{\pm} &= \frac{h^2}{\cos \varepsilon} + h \sin \varepsilon (l_0 \pm l \cos \gamma) \\ b_{\pm} &= h s_{\pm} \tan \varepsilon + s_{\pm} \sin^2 \varepsilon (l_0 \pm l \cos \gamma) \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} n_{\pm} &= l^2 \pm 2l\ell_0 \cos \gamma + l^2 + s_{\pm}^2 + \frac{\hbar^2}{\cos^2 \varepsilon} + 2\hbar \tan \varepsilon (\ell_0 \pm l \cos \gamma) \\ r_{\pm} &= \mp 2s_{\pm} l \sin \gamma \\ q_{\pm} &= -2s_{\pm} \cos \varepsilon (\ell_0 \pm l \cos \gamma) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Кольцевые источники

Рассмотрим применение результатов, полученных в предыдущем разделе в случае двух одинаковых узких кольцевых источников, т.е. $\Gamma_+ = \Gamma_- \equiv \Gamma$, $s_{0+} = s_{0-} \equiv s_0$, $\Delta s_+ = \Delta s_- \equiv \Delta s$. Напомним из [1], что Γ — скорость испарения массы, s_0 и Δs — радиус и ширина кольца соответственно.

Из формул (6), (7) и (8) получим

$$d = \frac{\Gamma \tau s_0 \Delta s}{\pi \rho} \int_0^{2\pi} [\varphi_+(s_0, \alpha, l, \gamma) + \varphi_-(s_0, \alpha, l, \gamma)] d\alpha, \quad (11)$$

где τ — время испарения.

Здесь и также в целях дальнейших приложений удобно аналогично формуле (А 24) ввести функцию

$$\Phi_{\pm}(s_{\pm}, l, \gamma) = \int_0^{2\pi} \varphi_{\pm}(s_{\pm}, \alpha, l, \gamma) d\alpha. \quad (12)$$

Согласно (А 25) получим

$$\Phi_{\pm}(s_{\pm}, l, \gamma) = \frac{2\pi(\alpha_{\pm} n_{\pm} - l_{\pm} q_{\pm})}{(n_{\pm}^2 - r_{\pm}^2 - q_{\pm}^2)^{3/2}}, \quad (13)$$

где величины α_{\pm} , l_{\pm} , n_{\pm} , r_{\pm} и q_{\pm} подчиняются формулам (10).

Отметим следующие свойства функций Φ_{\pm} , вытекающие из формул (10) и (13):

$$\left. \begin{aligned} \Phi_+(s, l, \pi \pm \gamma) &= \Phi_-(s, l, \gamma) \\ \Phi_-(s, l, \pi \pm \gamma) &= \Phi_+(s, l, \gamma) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Так как для двух одинаковых кольцевых источников $s_+ = s_- = s_0$, то получим из (11) и (12):

$$d = \frac{\Gamma \tau}{\pi \rho} [\Phi_+(s_0, l, \gamma) + \Phi_-(s_0, l, \gamma)] s_0 \Delta s. \quad (15)$$

С учетом (А 27) получим отсюда

$$d = \frac{M_e}{2\pi^2 \rho} [\Phi_+(s_0, l, \gamma) + \Phi_-(s_0, l, \gamma)], \quad (16)$$

где M_e — масса вещества, испущенная с одного источника.

Найдем также толщину пленки d_0 в центре подложки. Из формул (10), (13) и (16) вытекает

$$d_0 = \frac{M_e}{\pi^2 \rho} \Phi_+(s_0, 0, 0). \quad (17)$$

Формула (16) показывает, что толщина пленки зависит от азимута ψ , т.е. распределение испаренного вещества на подложке не является центрально-симметричным. Чтобы получить однородную пленку, следует вращать подложку вокруг ее центра (см. подробнее в [1]). Если время испарения намного больше периода вращения подложки, то этому вращению соответствует усреднение формулы (16) по углу ψ . Таким путем получим усредненную толщину

$$\bar{d} = \frac{M_e}{4\pi^2 \rho} \int_0^{2\pi} [\Phi_+(s, l, \psi) + \Phi_-(s, l, \psi)] d\psi. \quad (18)$$

Из формул (14) вытекает, что

$$\int_0^{2\pi} \Phi_+(s, l, \psi) d\psi = \int_0^{2\pi} \Phi_-(s, l, \psi) d\psi. \quad (19)$$

Поэтому удобно ввести новую функцию

$$I(s, l) = \int_0^{2\pi} \Phi_+(s, l, \psi) d\psi. \quad (20)$$

С учетом (19) и (20) формула (18) принимает более простой вид

$$\bar{d} = \frac{M_e I(s_0, l)}{2\pi^2 \rho}. \quad (21)$$

Сравниваем теперь случаи одного и двух узких кольцевых источников при одинаковых s_0 и M_e для каждого из источников. При наличии лишь одного источника, напр., того, у которого центр в точке O_+ , можно в формуле (16) положить $\Phi_- \equiv 0$. Следовательно, распределение толщины пленки на неподвижной подложке характеризуется формулой

$$d = \frac{M_e}{2\pi^2 \rho} \Phi_+(s_0, l, \psi). \quad (22)$$

Сравнение формул (16) и (22) с учетом условий (14) показывает, что в случае двух источников получается более симметричное распределение, а в случае одного источника распределение имеет сильно выраженный асимметричный характер.

Дело однако существенно изменяется при вращающейся подложке. Тогда для одного источника получим из (20) и (22)

$$\bar{d} = \frac{M_e I(s_0, l)}{4\pi^2 \rho}. \quad (23)$$

Сравнение этого результата с формулой (21) показывает, что распределение толщины подчиняется такому же закону, как в случае двух источников. Конечно, в случае одного источника пленка имеет в два раза меньшую толщину при всех значениях l .

Продолжим изучение случая двух кольцевых источников. Аналогично [1] предложим для описания качества пленки величину \bar{d}/d_0 . С помощью формул (17) и (21) можно построить кривые, характеризующие зависимость относительной толщины пленки \bar{d}/d_0 от относительного расстояния l/h . Параметрами таких кривых являются три величины: $\varepsilon, \lambda_0/h$ и l_0/h . Первый из них — угол наклона источника. Второй параметр можно рассматривать как относительный радиус источника. Третий параметр можно толковать как относительное расстояние между центром подложки и точкой пересечения оси источника с подложкой.

В качестве иллюстрации рассмотрим рис. 2–4, на которых приведены результаты машинного расчета величины \bar{d}/d_0 . Как указано выше, значение \bar{d}/d_0 является одинаковым как при наличии двух одинаковых так и при наличии одного кольцевого источника. На рис. 2–4 относительный радиус источника соответственно равен $\lambda_0/h = 0,05; 0,4$ и $0,8$. Во всех этих трех случаях угол наклона источника $\varepsilon = 45^\circ$. Параметрами кривых являются значения l_0/h .

Как показывает рис. 2, в случае источника с малым относительным радиусом $\lambda_0/h = 0,05$ можно получить хорошие результаты, если $l_0/h = 0,1$. Тогда до расстояния $l = 0,8h$ толщина пленки не отличается от толщины пленки в центре подложки больше чем на 5%. Если увеличить параметр l_0/h , то однородность пленки ухудшается. Так это бывает до значения $l_0/h = 1$. При дальнейшем увеличении l_0/h свойства пленки улучшаются. Например, при $l_0/h = 5$ величина $|\bar{d}/d_0 - 1| < 0,05$ до расстояния $l = 0,9h$. Чем больше l_0/h , тем более однородным является пленка на больших площадях подложки. Однако это сопряжено с большими размерами всей вакуумной установки.

На рис. 3 видно, что для источника с относительным радиусом $\lambda_0/h = 0,4$ при малых значениях l_0/h лучшие результаты можно получить, если $l_0/h = 0,3$. В этом случае $|\bar{d}/d_0 - 1| < 0,05$ до расстояния $l = 1,2h$. Если $l_0/h = 5$, то $|\bar{d}/d_0 - 1| < 0,05$ до расстояния $l = 0,9h$.

Весьма однородные пленки можно получить из источника с относительным радиусом $\lambda_0/h = 0,8$ (см. рис. 4). Тогда при $l_0/h = 0,4$ и 5 величина $|\bar{d}/d_0 - 1| < 0,05$ соответственно до расстояний $l = 1,8h$ и $0,9h$. Особенно отметим здесь резуль-

тат, полученный при $l_0/h = 0,420$, когда толщина пленки до расстояния $l = 1,1h$ не отличается от толщины пленки в центре подложки меньше чем на 0,1%.

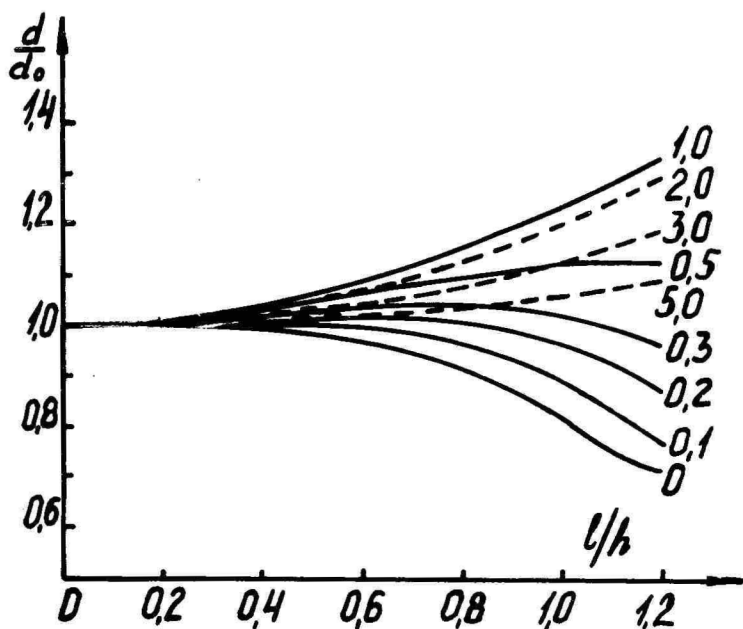


Рис. 2. Распределение пленки по толщине для узкого кольцевого источника (или двух одинаковых узких кольцевых источников) с $l_0/h = 0,05$. Параметрами кривых являются значения l_0/h .

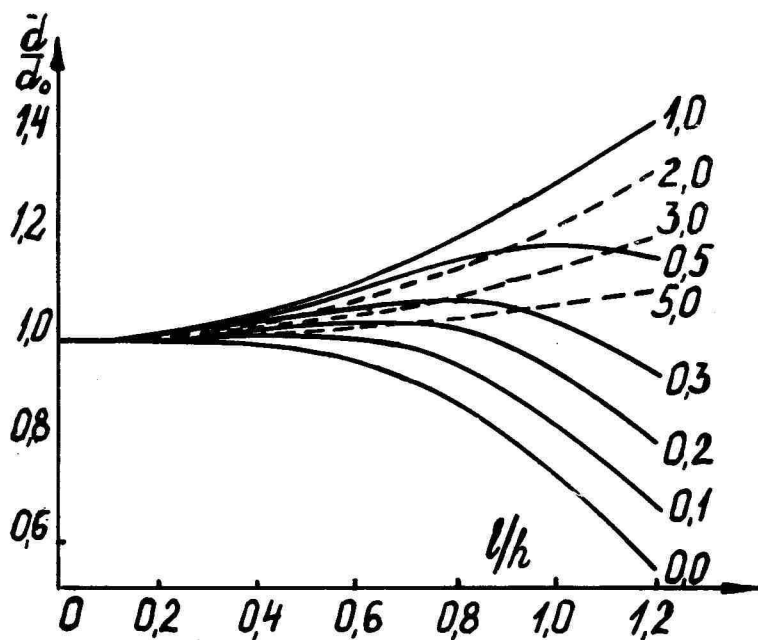


Рис. 3. Распределение пленки по толщине для узкого кольцевого источника (или двух одинаковых узких кольцевых источников) с $\lambda_0/h = 0,4$. Параметрами кривых являются значения l_0/h .

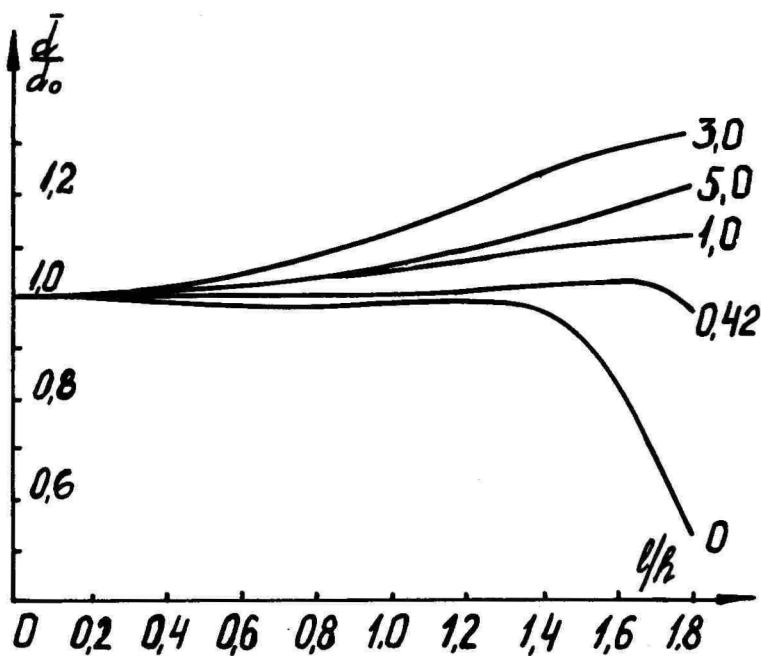


Рис. 4. Распределение пленки по толщине для узкого кольцевого источника (или двух одинаковых узких кольцевых источников) с $\lambda_0/h = 0,8$. Параметрами кривых являются значения l_0/h .

Литература

1. Ю.Я. Лембра, Х.В. Сиймон. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 592, Тарту 1982, 35.
2. Л.Н. Александров, А.С. Иванцев. Многослойные пленочные структуры для источников света. Новосибирск, 1981.
3. Технология тонких пленок. Под. ред. Л. Майсселя и Р. Глэнга, т.1. М., 1977.
4. Э.И. Точицкий. Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Минск, 1976.

ON THE THEORY OF VACUUM DEPOSITION OF THIN LAYERS FROM TWO SOURCES INCLINED TO THE SUBSTRATE

J. Lembra, H. Siimon

S u m m a r y

The formulas for calculation of the effective thickness of thin layers obtained by vacuum deposition are derived in the case of deposition from two sources inclined to the planar substrate. It is assumed that the axes of the sources and the normal to the substrate surface lie in the same plane. The axes of sources intersect behind the substrate. The case of two similar ring-shaped sources and rotating substrate is studied in detail. On the base of numerical calculation the curves which show the dependence of the effective thickness of the layer on the relative distance between the centre of the substrate and a certain point on it are constructed.

Relative radius of the source, inclination angle of the source and relative distance between the centre of the substrate and the point where the axis of the source intersects the substrate surface are taken as parameters.

ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ
ИЗМЕРЕНИЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ИСТОЧНИКОВ
ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ МИНИ-ЭВМ

У.Х. НЫММ, Н.П. Кульбачук

Для повышения общей точности измерения описывается статистическая обработка результатов измерений спектральной плотности $2\pi S$ с исключением грубых погрешностей и оценкой значения среднего значения результатов измерений с доверительной вероятностью 0,997 при помощи мини-ЭВМ "Электроника ДЗ-28".

Характерная особенность современного этапа в развитии экспериментальных средств исследования спектров заключается в проникновении в эту область мини-ЭВМ. Они обеспечивают автоматическое управление процессом регистрации, например, выбор требуемого спектрального диапазона, его неоднократное или многократное сканирование (в последнем случае усредняются шумы, спектр сглаживания, что приводит к увеличению чувствительности определений, позволяет производить первичную обработку по заранее составленным программам, записывать первую и вторую производные от спектров, вычислять цветовые координаты и т.д.). Тем самым облегчается труд экспериментатора, экономится время, повышается точность измерений, а в некоторых случаях реализуются возможности получения совершенно новой информации о свойствах исследуемых систем.

При оценке искажений регистрируемого спектра необходимо учитывать систематические и случайные ошибки измерения.

Случайные погрешности не могут быть исключены из результатов измерений простым улучшением методики измерения, как это имеет место в случае систематических погрешностей. Однако при проведении некоторого числа повторных измерений теория вероятностей и математическая статистика позволяют несколько уточнить результат, т.е. найти значение измеряемой величины, более близкое к истинному, чем результат одного измерения, найти границы погрешности, обеспечивающие получение результата, погрешности которого не превышают заданных границ с необходимой достоверностью, исключить промахи.

Грубые погрешности вызваны внезапными и кратковременными изменениями условий измерений или оставшимися незамеченными неисправностями в аппаратуре. Большие погрешности исключаются из ряда результатов как нехарактерные. Необнаруженные промахи при ограниченном числе измерений могут исказить результат в значительно большей степени, чем это было бы при неограниченном большом числе наблюдений. Например, случайная большая погрешность при 25 измерениях, искажающая среднее арифметическое значение на 4%, при 250000 измерений искажает ее лишь на 0,04%, т.е. в последнем случае она уменьшается в $\sqrt{10000}$ раз.

Отсюда следует вывод: для того, чтобы среднее арифметическое результата измерения было более близким к истинному, необходимо:

1. Увеличивать число измерений. Но при этом нельзя забывать об одном важном условии, которое оговаривается при всех выводах теории случайных погрешностей обеспечения постоянства и единообразия условий наблюдений. Чем больше число наблюдений, тем труднее выполнить это условие.
2. Статистическая обработка данных открывает путь для исключения грубых промахов и тем самым ведет к повышению точности. При помощи ВМ после первой статистической обработки исключаются те отсчеты, которые явно выходят за доверительный интервал, т.е. грубые промахи. Теперь можно вновь сделать статистическую обработку и т.д. - до установившегося значения среднего арифметического.

Одной из важных задач статистической обработки является выявление таких показателей-параметров, которые в компактной форме, но в то же время достаточно полно характеризуют свойства совокупности. Наиболее употребительными характеристиками положения статистического ряда являются: среднее значение; дисперсия; стандартное отклонение; среднее квадратическое отклонение для среднего значения; доверительный интервал, соответствующий выбранной доверительной вероятности; относительная погрешность полученного среднего значения с заданной доверительной вероятностью [1].

Если для характеристики качества эксперимента задана допустимая погрешность среднего с заданной доверительной вероятностью, то можно определить объем выборки. Но для такого расчета надо знать величину δ , характеризующую степень рассеяния случайной величины при данных конкретных условиях, обычно неизвестную до исследования. Но если заведомо ясно,

что необходимы повторные измерения, то имеет смысл сделать предварительные "прикидочные" измерения с небольшой выборкой для нахождения ориентировочного значения δ .

Регистрация спектров осуществлялась при помощи модифицированной установки при дискретных длинах волн (спектральные точки) [2]. Вся обработка спектров производилась на мини-ЭВМ "Электроника ДЗ-28", причем ЭВМ использовалась как многоканальный накопитель, где память разбивается на "n" интервалов, а число регистров каждого интервала соответствует числу точек, на которые разбивается исследуемый участок спектра, что дает возможность сохранения измерительной информации, а также промежуточных результатов обработки. Это необходимо в случае, если возникает необходимость обратиться к измерительным данным или к их статистическим характеристикам.

Составлено несколько программ в следующей последовательности с учетом экономии памяти (количество регистров для данной ЭВМ-2016).

1. Вычисление среднего темнового тока $\Phi_{\text{э.у.}}$ для каждой серии сканирования с учетом возможного его дрейфа в ходе сканирования (он измерялся до и после каждого сканирования с целью сокращения общего времени измерения по сравнению с тем, когда темновой ток регистрируется для каждого отсчета) и вычитание соответствующего его значения из светового отсчета $\Phi_{\text{э.у.}}$ для каждой спектральной точки.
2. Исключаются грубые ошибки, пересчитывается среднее значение с доверительной вероятностью 0,9999 или с доверительным интервалом 5δ и среднее отклонение.

Составлено несколько программ, соответствующих типу предыдущей, но с доверительной вероятностью 0,997 или доверительным интервалом 3δ . В конце оценивается доверительный интервал для среднего значения, соответствующий выбранной доверительной вероятности 0,997, и относительная погрешность полученного среднего значения фототока $\Phi_{\text{э.у.}}$ для каждой спектральной точки.

3. Вычисление спектра (спектральной плотности $B(\lambda)$) исследуемого источника света с учетом аппаратной функции установки с помощью метода, основанного на методе сравнения, по формуле

$$B(\lambda) = \frac{i(\lambda)}{i_0(\lambda)} \cdot B_0(\lambda),$$

где $i(\lambda)$ - фототок испытуемого источника света, $i_0(\lambda)$ - фототок эталонного источника и $\Phi_0(\lambda)$ - принимаемый как известный спектр эталонного источника света (светоизмерительной лампы) [2].

Для демонстрации эффективности методики статистической обработки данных с исключением грубых погрешностей представим таблицу, где можно сравнить точность определения среднего значения результатов измерения до и после статистической обработки (в скобках). Спектр измерялся в 24 точках по 24 серии сканирования. В таблице I приведены относительные погрешности среднего значения с доверительной вероятностью 0,997 в процентах.

Описанный выше метод исключения грубых погрешностей и уточнения среднего значения регистрируемого фототока ф.э.у. осуществим только при помощи ВЦМ, как для получения характеристик достоверности спектра в целом, так и для его отдельных точек. Можно предполагать, что это не единственный путь исключения промахов, особенно тогда, когда измеряются сплошные спектры и между отдельными спектральными точками можно ожидать определенной корреляции, которую при статистической обработке в принципе следовало бы использовать.

Таблица I
Относительная погрешность среднего значения
результатов измерений спектральной плотности
источников излучения (в процентах)

3,1 (1,7)	1,8 (1,8)	1,8 (1,8)	4,1 (1,9)	1,4 (1,4)
1,0 (0,9)	0,8 (0,7)	2,8 (1,1)	2,0 (0,9)	0,69 (0,68)
0,76 (0,7)	0,66 (0,5)	0,83 (0,67)	0,74 (0,74)	2,1 (1)
1,1 (1,1)	1,5 (1,5)	1,2 (1,2)	7,6 (1,3)	1,8 (1,8)
2,5 (1,1)	15 (1)	25,6 (1,6)	3,7 (1,9)	

Литература

1. В.Ю. Урбах. Статистический анализ в биологических и медицинских исследованиях, М. "Медицина", 1975, 66-93.
2. У.Х. Нымы, Л.О. Нейман, А.К. Тийрик. ПТЭ, 1980, № 5, 187.

ESTIMATION OF RELATIVE ERROR OF RADIATION SOURCES'
SPECTRAL DENSITY MEASUREMENT WITH MINI-COMPUTER

U. Nomm, N. Kulbachuk

S u m m a r y

The article deals with the registration of the continuous spectra emission sources of light by means of repeated scanning and the storage data directly in memory mini-computer "Elektronika D3-28" and the possibilities, occurring in the result of the statistical analysis of the stored information, especially, for the increasing general measurement.

Содержание

А.Н. Ботоев, Е.Ю. Львова, М.В. Фок. Механизм пред- пробойной электролюминесценции в слабых полях и электрон-фононное взаимодействие	3
A. Botoyev, E. Lvova, M. Fok. Mechanism of Sub-Break- down Electroluminescence in Weak Fields and Elect- ron-Phonon Interaction. Summary	20
Б.А. Ковалев. Деградационные явления в электролю- минофорах переменного тока	21
B.Kovalyov. Degradation Phenomena in A.C. Electro- luminophors. Summary	49
К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р. Отс. Процессы переноса заря- да в аддитивно окрашенных монокристаллах ZnS .	51
K. Tarkpea, A. Ots. Charge-Transfer Processes in Additively Coloured ZnS Single Crystals. Summary	57
А.Э.-Р. Отс. Возбуждение люминесценции А-центров в сульфиде цинка	58
A. Ots. Excitation of Luminescence of A-Centers in Zinc Sulphide. Summary	66
Л.А. Лембра , Л.И. Селлиов. Об особенностях спек- тров излучения ZnS -электролюминофоров при совместном воздействии фото- и электровоз- буждения	67
L. Lembra , L. Selliov. On Some Features of the Emission Spectra of ZnS -Cu, Al, NaI Elect- roluminophors at Simultaneons Photo- and Electrical Excitation. Summary	72
А.Ю. Митягин, Т.О. Уустаре. Модели атомных сверх- структур на (100) поверхности $A^{III}B^V$ -соедине- ний	73
A. Mityagin, T. Uustare. Models of Atomic Super- structures on the (100) Surface of $A^{III}B^V$ Compounds. Summary	90
А.Ю. Митягин, Т.О. Уустаре. Природа мест хемисорб- ции кислорода на (100) поверхности $A^{III}B^V$ -сое- динений	92
A. Mityagin, T. Uustare. The Nature of Chemisorb- tion Sites for Oxygen on (100) Surface of $A^{III}B^V$ Compounds. Summary	96

М.И. Сейлентхал, В.Н. Дороднев, К.-С.К. Ребане. Изучение поверхностных состояний границы раздела Si-SiO _x	97
M. Seilenthal, V. Dorodnev, K.-S. Rebane. Inves- tigation of Surface States at the Si-SiO _x Interface. Summary	106
И.-В.О. Тальвисте, Э.К. Тальвисте. Особенности адсорбции воды на SiO ₂	107
I.-V. Talviste, E. Talviste. Some Features of Water Adsorption on SiO ₂ . Summary	110
Ю.Я. Лембра, Х.В. Сиймон. К теории вакуумного на- несения пленок на подложку из двух наклонных источников	112
J. Lembra, H. Siimon. On the Theory of Vacuum De- position of Thin Layers from Two Sources In- clined to the Substrate. Summary	121
У.Х. Ныям, Н.П. Кульбачук. Оценка относительной погрешности результатов измерений спектраль- ной плотности источников излучения при помо- щи мини-ЭВМ	122
U. Nyyam, N. Kulbachuk. Estimation of Relative Error of Radiation Sources' Spectral Density Measure- ment with Mini-Computer. Summary	126

МЕХАНИЗМ ПРЕДПРОБОЙНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СЛАБЫХ ПОЛЯХ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. А.Н. Ботоев, Е.Ю. Львова, М.В. Фок. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632, Тарту, 1982, с. 3 - 20.

Показано, что электролюминесценция однородных высокоомных ($\rho \sim 10^6 - 10^9$ Ом.см) кристаллов $ZnS:Cu$ с Sm , Eu , или Tm в слабых полях ($E_{min} \sim 10^3$ В/см) не может быть связана ни с инжекционным механизмом, ни с эффектом Зинера, а связана с ударной ионизацией решетки. Объяснить возникновение электронов с энергией выше порога ионизации при столь малых полях возможно лишь в предположении, что длина свободного пробега ℓ электрона при рассеянии на фононах пропорциональна квадрату их энергии ω , $\ell \sim \omega^2$ (а не $\ell \sim \omega$, как это обычно считается). Такой же результат получен теоретически при учете реальной зонной структуры ZnS .

Высказано предположение, что наблюдаемая экспоненциальная зависимость тока от напряжения связана с ограничением этих токов пространственным зарядом.

Илл. - 4. Библ. - 10 назв.

ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРАХ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА. Б.А. Ковалев. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632. Тарту, 1982, с. 21 - 49.

Рассмотрены изменения барьерных, объемных и поверхностных люминесцентных свойств электролюминофоров со временем и в зависимости от технологических и эксплуатационных факторов. Обнаружено изменение состава второй фазы и величин, характеризующих процессы ионизации и рекомбинации при старении люминофоров.

На основании полученных данных предложена схема процессов, происходящих при старении, и указаны пути увеличения стабильности электролюминофоров переменного тока.

Илл. - 14. Библ. - 44 назв.

УДК 548.571

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ
МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS . К.Э. Таркпеа, А.Э.-Р. Отс.
Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632, Тарту,
1982, с. 51 - 57.

Методом неизотермической релаксации ЭПР Cu^{2+} , Fe^{3+} , F^{+}
и А-центров в интервале температур 50-300 К исследованы тер-
мостимулированные процессы переноса заряда в окрашенных моно-
кристаллах ZnS . Установлено, что до УФ-возбуждения монокрис-
таллов ZnS на вакансии серы локализовано два электрона.
Илл. - 3. Библ. - 8 назв.

УДК 535.373.2

ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛУМИНЕСЦЕНЦИИ А-ЦЕНТРОВ В СУЛЬФИДЕ
ЦИНКА. А.Э.-Р. Отс. Учен. зап. Тартуского ун-та,
вып. 632, Тарту, 1982, с. 58 - 66.

В диапазоне длин волн 310-350 нм при температурах 292 и
77 К исследованы спектры возбуждения люминесценции монокрис-
таллов и тонких пленок ZnS , активированных алюминием. В гек-
сагональных образцах (пленках) при 77 К обнаружены экситон-
ные полосы с максимумами при 314, 320 и 322 нм. В кубических
образцах (монокристаллах) экситонные полосы находятся при дли-
нах волн 320,5 и 326,5 нм. В монокристаллах с малой concentra-
цией А-центров возбуждение люминесценции связано с локальным
уровнем, оптическая глубина которого составляет $0,13 \pm 0,02$ эВ
при 77 К.
Илл. - 7. Библ. - 9 назв.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ ZnS -ЭЛЕКТРО-
ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ФОТО- И
ЭЛЕКТРОВОЗБУЖДЕНИЯ. Л.А. Лембра, Л.И. Селлиов.
Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632, Тарту,
1982, с. 67 - 71.

Исследована фотоэлектrolуминесценция (ФЭЛ) электrolуми-
нофора $ZnS-Cu$, Al , $NaCl$. Установлено, что при различных со-
отношениях между интенсивностями фото- и электровозбуждения
максимум спектра ФЭЛ смещается в длинноволновую область с
увеличением вклада спектра ФЛ. При разложении неэлементарно-
го спектра ФЭЛ методом Аленцева-Фока получены три доминирую-
щие подполосы, соотношение интенсивностей которых отличается
от соотношения интенсивностей в соответствующих спектрах ЭЛ
и ФЛ в отдельности.

Илл. - 2. Библ. - 5 назв.

МОДЕЛИ АТОМНЫХ СТРУКТУР НА (100) ПОВЕРХНОСТИ $A^{III}B^{V}$ -
СОЕДИНЕНИЙ. А.Ю. Митягин, Т.О. Уустаре. Учен. зап.
Тартуского ун-та, вып. 632, Тарту, 1982, с. 73 -
90.

Проведено систематическое исследование реконструкции
(100) поверхности полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$ (InP ,
 GaP , $InAs$, $GaAs$, $InSb$, $GaSb$) в зависимости от температуры отжи-
га после ионной бомбардировки. Показано, что все типы реконст-
рукции могут быть описаны в рамках механизма асимметричной ди-
меризации. Сформулированы общие критерии отбора, определяющие
возможные модели реконструкции и фазовые переходы между раз-
личными атомными сверхструктурами. Применение критериев отбо-
ра к реконструкциям на исследованных поверхностях позволило
определить наиболее вероятные модели атомных сверхструктур.

Илл. - 10. Библ. - 30 назв.

УДК 621.315.592

ПРИРОДА МЕСТ ХЕМИСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА (100) ПОВЕРХНОСТИ А^{III}В^V-СОЕДИНЕНИЙ. А.Ю. Митягин, Т.О. Уустаре. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632, Тарту, 1982, с. 92 - 96.

Методом дифракции электронов низких энергий исследованы начальные стадии адсорбции кислорода на (100) поверхности InP, GaP, InAs, GaAs, InSb и GaSb. На основе экспериментальных данных сделан вывод о предпочтительной хемисорбции на поверхностных атомах В^V даже на поверхности, стабилизированной атомами металла после очистки ионной бомбардировкой и высокотемпературного отжига.

Илл. - . Библ. - 9 назв.

УДК 535.215

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА Si-SiO_x. М.И. Сейлентхал, В.Н. Дороднев, К.-С.К. Ребане. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632, Тарту, 1982, с. 97 - 105.

Методом спектроскопии поверхностной фото-ЭДС в работе исследуются поверхностные состояния на границах Si-SiO_x и Si-SiO₂. Проведенная сравнительная оценка дефектности этих границ показала, что интегральная плотность поверхностных состояний на границе Si-SiO_x в 5-8 раз выше, чем на границе Si-SiO₂. Однако обратные токи планарных диодных структур, пассивированных на поверхности пленками SiO_x и SiO₂, совпали.

Илл. - 3. Библ. - 15 назв.

УДК 535.343

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА Si-O_2 . И.-В.О. Тальвисте, Э.К. Тальвисте. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632, Тарту, 1982, с. 107 - 110.

В интервале волновых чисел $400-4000 \text{ см}^{-1}$ сняты ИК-спектры пропускания воды в кювете из покрытых тонким слоем SiO_2 кремниевых пластинок. Установлено увеличение пропускания в полосе при 700 см^{-1} по сравнению с полосой при 1600 см^{-1} при хранении воды в кювете в течение 1 часа. Предварительное пропускание воды через статическое магнитное поле индукцией в $0,03 \text{ Тл}$ с линейной скоростью струи 4 м/с приводит к дополнительному увеличению пропускания в полосе либрационных колебаний (700 см^{-1}) при адсорбции. Делается вывод о перестройке водородных связей при длительной релаксации адсорбции воды на SiO_2 .

Илл. - 1. Библ. - 11 назв.

УДК 531.788

К ТЕОРИИ ВАКУУМНОГО НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКУ ИЗ ДВУХ НАКЛОННЫХ ИСТОЧНИКОВ. Ю.Я. Лембра, Х.В. Сиймон. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632, Тарту, 1982, с. 112 - 121.

Выведены формулы, позволяющие вычислить эффективную толщину пленки при вакуумном нанесении из двух источников, наклонно расположенных относительно плоской подложки. Предположено, что оси источников и нормаль к подложке находятся в одной плоскости. Оси источников пересекаются за плоскостью подложки. Подробно изучен случай двух одинаковых кольцевых источников при вращающейся подложке. С помощью численного расчета построены кривые, показывающие зависимость эффективной толщины пленки от относительного расстояния до центра подложки. Параметрами таких кривых являются относительный радиус источника, угол наклона источника и относительное расстояние между центром подложки и точкой пересечения оси источника с подложкой.

Илл. - 4. Библ. - 4 назв.

ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ МИНИ-ЭВМ. У.Х. Нымм, Н.П. Кульбачук. Учен. зап. Тартуского ун-та, вып. 632, Тарту, 1982, с. 122 - 125.

При регистрации сплошных спектров излучения источников света применялась мини-ЭВМ "Электроника ДЗ-28":

1) в качестве многоканального накопления - поступающей от ф.э.у. информации (фототока ф.э.у.) при многократном сканировании (от 10 до 24 раз); 2) для вычисления оценок точности с целью уменьшения погрешностей измерения путем: а) исключения отсчетов, выходящих за доверительный интервал ("промахи") и б) увеличения числа измерений; 3) для представления результатов измерений и оценок точности эксперимента в нужном для исследователя виде. Результаты обработки выведены на ЦПУ в виде таблицы.

Библ. - 2 назв.